

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

Химический факультет

На правах рукописи

Онищенко Мария Игоревна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ
НА МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ**

02.00.15 – кинетика и катализ

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Б.В. Романовский

Москва – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

1 Введение.....	5
2 Литературный обзор.....	9
2.1 Катализаторы на основе иммобилизованных ионных жидкостей.....	9
2.1.1 Ионные жидкости: состав, методы получения, свойства и области применения.....	9
2.1.2 Ионные жидкости в катализе.....	11
2.1.3 Способы иммобилизации ионных жидкостей.....	13
2.1.4 Каталитические свойства систем с ИЖ, иммобилизованными на полимерные и минеральные носители.....	14
2.1.4.1 ИЖ на полимерах.....	15
2.1.4.2 ИЖ на углеродных материалах.....	16
2.1.4.3 ИЖ на микропористых алюмосиликатных молекулярных ситах.....	17
2.1.4.4 ИЖ на мезопористых силикатных материалах и каталитические реакции.....	18
2.2 Мезопористые молекулярные сита как носители.....	21
2.2.1 Общие сведения о мезопористых молекулярных ситах.....	21
2.2.2 Синтез мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15.....	22
2.3 Методы исследования и физико-химические свойства мезопористых силикатов и катализаторов с иммобилизованными ИЖ на их основе.....	25
2.3.1 Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРРИ).....	25
2.3.2 Инфракрасная спектроскопия (ИК).....	27
2.3.3 Низкотемпературная адсорбция азота.....	27
2.3.4 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ и ПЭМ).....	30
2.3.5 Термогравиметрический анализ и дифференциально- сканирующая калориметрия (ТГ-ДСК).....	32
2.3.6 Метод химического анализа (ХА).....	34
2.3.7 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).....	35
2.4 Реакции гидрирования с участием катализаторов на основе ИЖ,	

иммобилизованных на мезопористых силикатах.....	36
3 Экспериментальная часть.....	44
3.1 Характеристики исходных веществ и материалов.....	44
3.2 Методика приготовления катализаторов.....	44
3.2.1 Синтез ионных жидкостей.....	44
3.2.1.1 Синтез 1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида.....	44
3.2.1.2 Синтез 1-бутил-3-метилимидазолий бромида.....	45
3.2.2 Получение мезопористых молекулярных сит.....	45
3.2.2.1 Получение сита MCM-41.....	46
3.2.2.2 Получение сита SBA-15.....	46
3.2.3 Иммобилизация ионных жидкостей на мезопористых ситах.....	46
3.2.3.1 Ковалентная прививка ионной жидкости на MCM-41 и SBA-15.....	46
3.2.3.2 Пропитка MCM-41 и SBA-15 ионной жидкостью.....	47
3.2.4 Введение Pd в модифицированный носитель SBA-15.....	47
3.2.4.1 Введение Pd в образцы SBA-15 с привитой ИЖ.....	47
3.2.4.2 Введение Pd в сито SBA-15 с адсорбированной ИЖ.....	47
3.2.4.3 Получение образца сравнения.....	47
3.2.5 Обозначение образцов.....	48
3.3 Методика физико-химического анализа	48
3.3.1 Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРРИ).....	48
3.3.2 Химический анализ.....	48
3.3.3 Спектроскопия ЯМР.....	49
3.3.4 Дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ.....	49
3.3.5 Низкотемпературная адсорбция азота.....	49
3.3.6 Спектроскопия ИК.....	49
3.3.7 Микроскопия СЭМ и ПЭМ.....	49
3.3.8 Расчет толщины стенки пор силикатов.....	50
3.4 Методика проведения каталитического эксперимента.....	51
3.4.1 Каталитическая установка.....	51
3.4.2 Порядок проведения эксперимента.....	52
3.4.3 Анализ продуктов реакции и обработка экспериментальных данных....	52

4 Результаты и обсуждение.....	54
4.1 Характеристики синтезированных имидазольных ионных жидкостей.....	54
4.2 Характеристики мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15.....	57
4.3 Состав и текстура материалов с иммобилизованными ионными жидкостями.....	61
4.3.1 Состав мезопористых силикатов, модифицированных прививкой ИЖ...	61
4.3.2 Состав мезопористых силикатов, содержащих физически адсорбированную ИЖ.....	65
4.3.3 Пористая структура и текстура мезопористых силикатов, модифицированных ИЖ.....	66
4.3.4 Морфология частиц мезопористых силикатов, модифицированных ИЖ.....	69
4.4 Состав и текстура Pd-содержащих силикатных материалов с иммобилизованными ионными жидкостями.....	72
4.5 Каталитические свойства Pd-содержащих систем с иммобилизованными ИЖ.....	79
4.5.1 Выбор условий восстановления Pd-содержащих катализаторов.....	79
4.5.2 Выбор условий проведения реакции гидрирования	82
4.5.3 Операционная стабильность катализаторов.....	85
4.5.4 Активность катализаторов с привитой и адсорбированной ионной жидкостью.....	89
4.5.5 Гидрирование гексена-1 на образцах, модифицированных и немодифицированных ИЖ	91
5 Основные результаты и выводы.....	93
6 Список сокращений.....	94
7 Список литературы.....	95

1 ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В последние десятилетия существенно увеличились как объемы химических, фармацевтических, лакокрасочных и других видов производств, так и ассортимент их продукции. Все эти процессы, как правило, требуют применения больших количеств летучих органических растворителей, которые наносят серьезный вред окружающей среде и утилизация которых сопряжена с огромными затратами, сопоставимыми с затратами на их производство. Поэтому вполне понятно, что НИОКР во многих странах мира направлены на реализацию новых процессов с применением альтернативных растворителей, удовлетворяющих принципам «зеленой химии» [1].

К числу таких растворителей относятся ионные жидкости (ИЖ), обладающие такими уникальными свойствами, как практически нулевое давление насыщенных паров, термическая стабильность, невоспламеняемость и др. [2]. Широкое распространение ИЖ получили в каталитической химии, где вначале их использовали как среды для проведения каталитических процессов, а в последнее десятилетие – как собственно каталитические агенты. Почти уникальная особенность этих соединений состоит в возможности получения ИЖ, отвечающих конкретной химической задаче, путем варьирования сочетаний катион-анионных пар. Не менее важно, что в практическом отношении возможно многократное использование ИЖ, и это открывает новые пути реализации замкнутых технологических циклов [3].

В то же время, применение ионных жидкостей как растворителей в традиционных технологиях органического синтеза требует значительных затрат ИЖ, что ограничивает их широкое применение из-за относительно небольшого объема полупромышленного производства и как следствие высокой стоимости. Кроме того, высокая вязкость ИЖ и низкие коэффициенты диффузии растворенных в них реагентов, намного меньших, чем для молекулярных растворителей, могут накладывать серьезные ограничения на скорость массопереноса, что резко снижает эффективность каталитических систем.

Однако эти недостатки можно обойти путем иммобилизации ИЖ на пористых материалах с развитой внутренней поверхностью. Синтетические подходы, которые состоят во введении в слой нанесенной ИЖ прекурсора активного компонента

гетерогенного катализатора (соли, металлокомплекса) с его последующим восстановлением, позволяют создавать каталитические системы, представляющие собой закрепленные внутри пор носителя высокодисперсные частицы металла. Такая стратегия создания каталитических материалов существенно снижает расход как самой ИЖ, так и дорогостоящего активного компонента – чаще всего, благородного металла [3,4]. Не менее важным преимуществом таких каталитических материалов с иммобилизованными ИЖ является возможность проведения химических процессов не в периодическом, а в непрерывном режиме, что в практическом отношении имеет принципиальное значение, поскольку исключается стадия отделения продуктов реакции от катализатора [5].

В связи с актуальными проблемами разработки экологичных каталитических систем, в настоящей работе получены и исследованы материалы, основу которых составляют пористые силикатные подложки различного структурного типа, содержащие иммобилизованные двумя различными способами ИЖ и наночастицы активного металла – палладия. Каталитические свойства полученных образцов изучены в модельной реакции гидрирования гексена-1.

Цели и задачи работы

Основная цель настоящей работы заключалась в получении наноструктурированных Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористых молекулярно-ситовых носителей, модифицированных имидазольными ионными жидкостями; определение их физико-химических характеристик, а также оценка их активности и селективности в модельной реакции гидрирования. В рамках поставленной проблемы предполагалось решить следующие задачи:

- установить, какие структурно-химические характеристики носителей обеспечивают высокую эффективность их модифицирования ИЖ;
- найти оптимальные количества ИЖ и наиболее эффективный способ ее иммобилизации при модифицировании носителей;
- исходя из анализа физико-химических свойств носителей с иммобилизованными ИЖ, определить наиболее перспективные подложки для получения металл-содержащих катализаторов на их основе;

- установить, как влияет способ иммобилизации ИЖ и ее количество на физико-химические и каталитические свойства таких материалов;
- оценить перспективы их практического использования как катализаторов гидрирования.

Научная новизна

Впервые исследовано влияния способа иммобилизации ИЖ на поверхности силикатных носителей – ковалентным связыванием или физической адсорбцией – на физико-химические и каталитические свойства полученных материалов.

Установлен ранее неизвестный факт влияния иммобилизации ИЖ путем ковалентной прививки на морфологию мезоструктурированных силикатов.

Впервые обнаружен эффект преимущественной локализации металлических наночастиц в «каплях» ИЖ, иммобилизованной путем физической адсорбции, у входов в мезопоры носителя.

Впервые показано различие в активности и селективности Pd-содержащих катализаторов гидрирования гексена-1, полученных при адсорбционном нанесении и при ковалентном связывании ИЖ с мезопористым силикатом SBA-15 как носителем.

Обнаружен ранее не описанный в литературе размерный эффект в активности и селективности нанесенных Pd-содержащих катализаторов на основе мезопористого силиката SBA-15, модифицированного ИЖ, в реакции гидрирования гексена-1.

Практическая значимость результатов

Установленные закономерности модифицирования структурированных мезопористых силикатов ионными жидкостями могут быть использованы при создании эффективных катализаторов широкого спектра химических реакций. Pd-содержащие материалы, полученные при ковалентном закреплении имидазольной ИЖ на поверхности силикатов SBA-15, могут использоваться как высокоактивные и селективные катализаторы гидрирования.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводятся работы, касающиеся получения и изучения физико-химических и каталитических свойств гетерогенных катализаторов: Институте нефтехимического синтеза имени

А.В. Топчиева РАН, Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Белгородском государственном национальном исследовательском университете, Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина.

Положения, выносимые на защиту

- выбор мезоструктурированных силикатных носителей для иммобилизации ИЖ на их поверхности;
- способ нанесения ионной жидкости как фактор, определяющий физико-химические свойства модифицированных ИЖ силикатных носителей;
- выбор модифицированного носителя и способа введения активного компонента катализаторов;
- влияние способа получения катализаторов на активность и селективность в реакции гидрирования гексена-1.

Апробация результатов

Основное содержание работы изложено в 9 печатных работах (из них 2 статьи и 7 тезисов докладов). Материалы диссертации были представлены на 18-ой и 19-ой Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2011, 2012), 6-ой Всероссийской цеолитной конференции (Звенигород, 2011), 10-ой конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2011), 4-ой Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2012), 30-ом Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., 2012), 17th International Zeolite Conference (Moscow, 2013).

2 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Катализаторы на основе иммобилизованных ионных жидкостей

2.1.1 Ионные жидкости: состав, методы получения, свойства и области применения

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой органические соли, температура плавления которых ниже некоторой условной величины, обычно принимаемой за 100 °С. Хотя впервые нитрат этиламмония – соль с температурой плавления 12 °С – была синтезирована ещё в 1914 г., повышенный интерес к таким соединениям возник лишь в конце прошлого столетия [1, 2]. Причиной тому послужило стремительное обострение экологических проблем, связанных с техногенным воздействием на среду обитания, и как отклик научной общественности начавшееся бурно развиваться новое научное направление – «зеленая» химия.

ИЖ образованы органическими катионами и неорганическими или органическими анионами, разнообразие сочетания которых настолько велико, что, по некоторым оценкам, общее число возможных сочетаний составляет около 10^6 . Некоторые примеры катионов и анионов, обычно входящих в состав большинства известных ИЖ, приведены на рисунке 2.1.

ИЖ могут быть получены из аминов, фосфатов и сульфатов. Основной синтетический подход на примере получения ИЖ на основе аммония иллюстрирует рисунок 2.2.

Первой стадией синтеза ИЖ всегда является т.н. кватернизация, когда исходный амин NR_3 алкилируют, используя алкилгалогениды или алкилсульфаты $\text{R}'\text{X}$, и таким путем получают ионную жидкость $[\text{R}'\text{R}_3\text{N}]^+\text{X}^-$. Реакция кватернизации проста в исполнении: смесь алкилгалогенида и амина в растворителе (этилацетат, толуол и др.) нагревают в атмосфере инертного газа, при этом температуру процесса и время реакции определяет реакционная способность алкилирующего агента. Кроме того, она зависит и от природы галогенида, например, иодиды более активны, чем бромиды и хлориды.

Далее анион X^- в полученной таким образом ИЖ может быть заменен другим анионом A^- через реакцию метатезиса с солью, кислотой Бренстеда или Льюиса, а также ионообменной смолой (рисунок 2.2). Галогенсодержащие ИЖ легче всего подвергаются

разнообразным ионообменным процессам. Так, кислые ИЖ чаще всего получают путем смешения ионной жидкости $[R'R_3N]^+X^-$ с кислотой Льюиса MX_y в отсутствие растворителя.

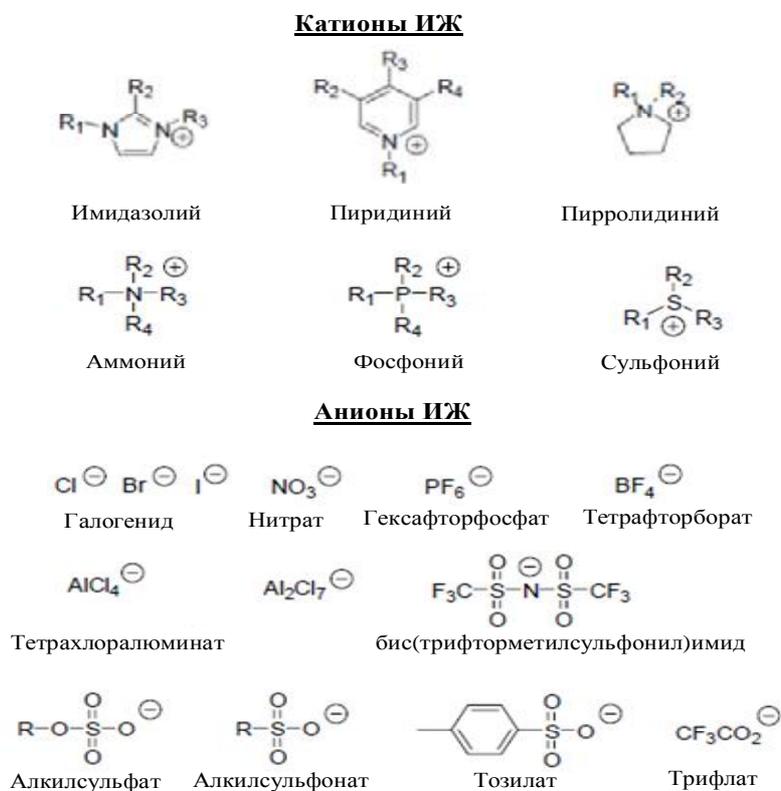


Рисунок 2.1 – Основные катионные и анионные компоненты ионных жидкостей [3]

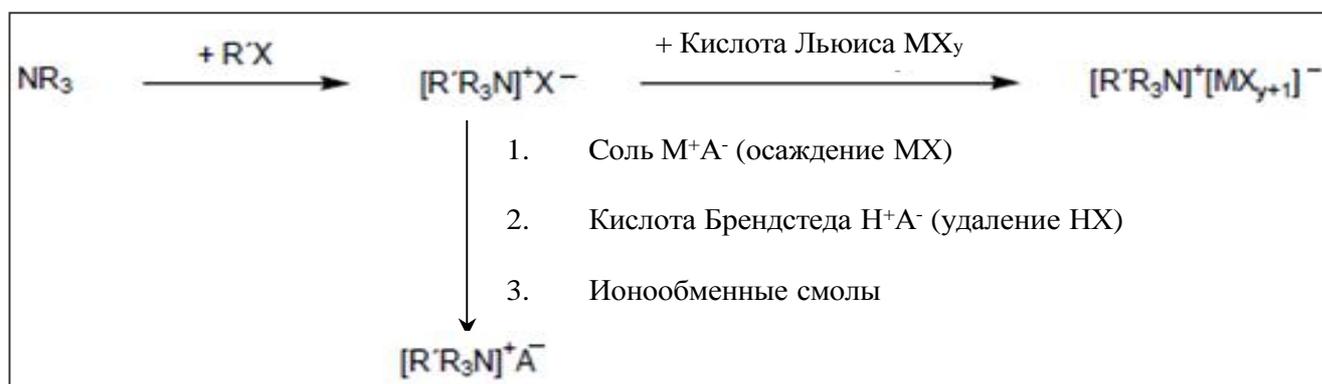


Рисунок 2.2 – Традиционный путь синтеза ИЖ

Термическая стабильность ИЖ, что существенно для высокотемпературных каталитических процессов, определяется прочностью связи углерод-гетероатом и стабильностью образовавшихся ионов. Так, имидазольные ИЖ разлагаются выше 200 °С, а фосфониевые – выше 300 °С [2]. Природа аниона также заметно влияет на

стабильность ИЖ: чем больше его нуклеофильность, тем легче он подвергается ретро-кватернизации и тем менее стабильна ИЖ при повышенных температурах.

С точки зрения практического использования ИЖ в качестве растворителей, весьма важно их поведение при контакте с водой, которое определяется природой самой ИЖ. Так, галогенсодержащие ИЖ полностью смешиваются с водой, а некоторые не смешиваются вовсе. Большинство ИЖ содержит небольшое количество остаточной воды, приобретенное ими в процессе синтеза; кроме того, некоторые ИЖ гигроскопичны. Воду удаляют, как правило, путем нагрева ИЖ в вакууме при 60-80 °С в течение нескольких часов, что, однако, неприемлемо для ИЖ с анионами PF_6^- , BF_4^- , которые разлагаются с образованием HF.

Области применения ИЖ в лабораторной практике весьма разнообразны: это – рефрактометрия, где ИЖ используют в качестве иммерсионных сред [6], электрохимические методы анализа и создание сенсорных устройств [7], в том числе и биосенсоров, поскольку некоторые ИЖ способны увеличивать каталитическую активность ферментов [8]. Кроме того, их используют при синтезе полимеров [9] и в устройствах, где ИЖ играют роль компонентов электролитов в литиевых и солнечных батареях, а также конденсаторах [10].

Между тем, наиболее перспективным направлением практического применения ИЖ несомненно является гомогенный и гетерогенный катализ [11], как неоднократно отмечено в целом ряде обзорных работ и монографий, опубликованных в последние несколько лет и касающихся применения ИЖ в катализе [12-15].

2.1.2 Ионные жидкости в катализе

Традиционно ИЖ использовали в качестве растворителей в самых разнообразных органических реакциях, катализируемых металлами и их соединениями. При этом в ряде случаев ИЖ может играть роль не только растворителя, но и собственно катализатора, если её анион включает металл, например, тетрахлорид алюминия AlCl_4^- [15]. Отмеченные выше ограничения на практическое использование ИЖ стимулировали появление в начале 2000-х годов нового направления – создание гетерогенных катализаторов путем адсорбции или ковалентной иммобилизации ИЖ на пористых носителях с последующим введением в слой ионной жидкости активного компонента – соли или комплекса переходного металла, которые далее могут быть восстановлены до

металла. Первопроходцами в этой области были Р.Ферманн и сотр. [16]; ими же были введены такие понятия, как «фаза с нанесенной ионной жидкостью» – SILP (от англ. *supported ionic liquid phase*) и «катализатор с нанесенной ионной жидкостью» – SILC (*supported ionic liquid catalyst*). Отличие этих двух синтетических подходов состоит в том, что в первом случае используют физическую адсорбцию ИЖ, а во втором – ИЖ ковалентно связывают с поверхностью через ее функциональные группы.

Важно отметить, что во многих случаях такие каталитические материалы приближаются по своим свойствам к молекулярным катализаторам, где активные центры строго однородны. Этот фактор в значительной степени обеспечивает высокую селективность гетерогенно-каталитических процессов с использованием активных материалов на основе нанесенных ИЖ.

При создании катализаторов по технологии SILP или SILC, кроме свойств самой наносимой ИЖ, вторым ключевым фактором, определяющим эффективность конечного материала, являются текстурные характеристики носителя, такие как размер и морфология его частиц, удельная поверхность, средний диаметр и распределение пор по размерам и т.д. [4, 17]. Рисунок 2.3 иллюстрирует общую стратегию приготовления гетерогенных катализаторов на основе иммобилизованных ИЖ.

Кратко обобщая сказанное выше, необходимо ещё раз подчеркнуть, что именно создание гетерогенных катализаторов на основе иммобилизованных ионных жидкостей позволяет сочетать «зеленые» свойства последних с технологическими достоинствами твердых каталитических материалов.

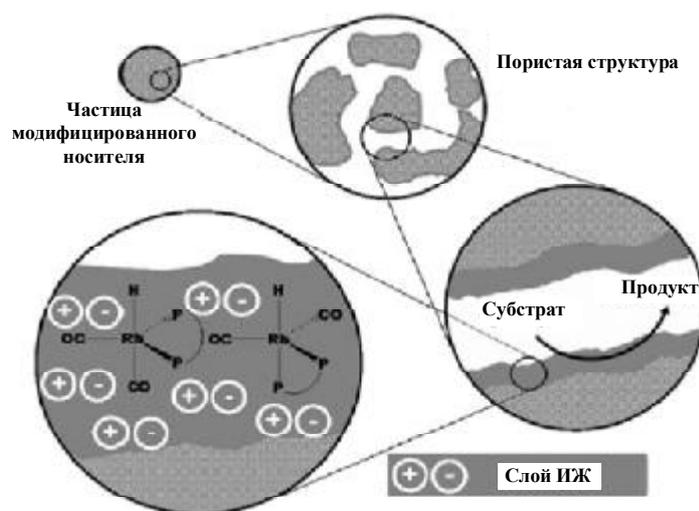


Рисунок 2.3 – Структурно-химическая иерархия каталитических материалов на основе иммобилизованной ионной жидкости [16]

2.1.3 Способы иммобилизации ионных жидкостей

Как уже было отмечено, катализаторы на основе ИЖ состоят из трех основных компонентов: пористого носителя, тонкого слоя ИЖ на его поверхности и активных групп – активных центров, ответственных за ускорение химических реакций. Такими центрами могут быть брэндстедовские или льюисовские кислотные центры и металлокомплексы, а также наночастицы активного оксида или металла.

Ионную жидкость иммобилизуют различными путями, которые можно разделить по типу взаимодействия ИЖ как целого или её компонентов (катиона или аниона) с носителем, что иллюстрирует рисунок 2.4.

К первому способу относится иммобилизация ИЖ путем прививки через анион (рисунок 2.4а). Методика такой иммобилизации заключается в химической реакции функционализированных анионов ИЖ, содержащих активные группы (типа $AlCl_4^-$), с образованием ковалентной связи между носителем и анионами ионной жидкости.

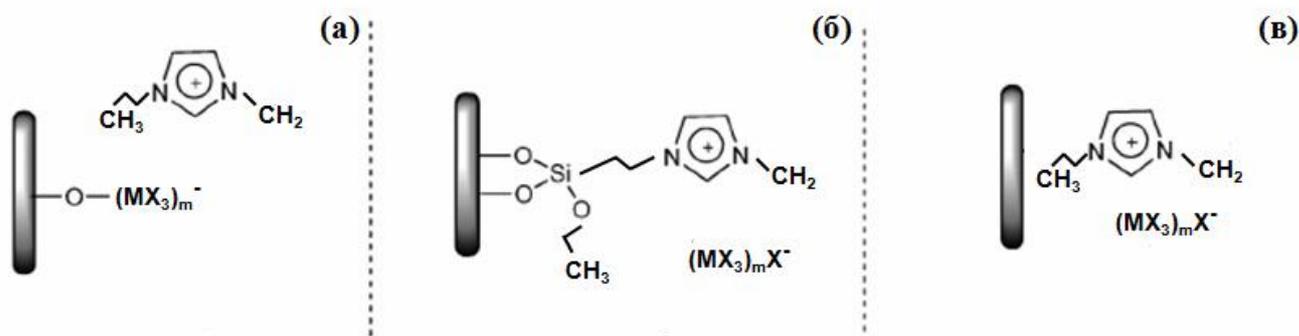


Рисунок 2.4 – Способы иммобилизации на примере нанесения имидазольной ИЖ на силикатный носитель: ковалентная иммобилизация через анион (а), ковалентная иммобилизация через катион (б), физическая адсорбция (в), (здесь M – металл, X – галогенид ион, m – число функциональных групп) [17]

Второй способ основан на взаимодействии поверхностных групп носителя и функционального фрагмента катиона ИЖ (рисунок 2.4б). Здесь возможны два варианта: либо катионный компонент ИЖ вводят в процессе получения самого носителя, либо прививают на готовый носитель, а затем вводят галогенид металла [18 - 22].

В препаративном отношении самым простым способом является адсорбционное нанесение ИЖ (рисунок 2.4в). В этом случае носитель пропитывают ИЖ и затем, если это необходимо, вводят металлокомплекс в качестве активного компонента или его прекурсор с последующим превращением в таковой [23, 24].

Таким образом, свойства катализатора, полученного на основе иммобилизованной ИЖ, определяются не только природой носителя, содержанием ИЖ и активного металла, но и способом «прививки» к стенкам пор носителя ионной жидкости. В идеальном случае химически привитой ИЖ на поверхности носителя формируется ультратонкий слой или даже монослой типа Ленгмюра-Блоджет. При этом молекулярные размеры ИЖ и диаметр пор носителя подбираются таким образом, чтобы не происходила блокировка внутреннего пространства пористой подложки.

2.1.4 Каталитические свойства систем с ИЖ, иммобилизованными на полимерные и минеральные носители

2.1.4.1 ИЖ на полимерах

В последние годы был опубликован целый ряд работ по получению каталитических систем с ИЖ, нанесенными на полимерные материалы. В качестве полимерных носителей используют как синтетические полимеры на основе полистирола [25] или дивинилбензола [26], так и природные, например, хитозан [27]. Химическое связывание ИЖ с такого рода подложками происходит при взаимодействии функциональных групп полимера и ИЖ. Так, авторы [26] при получении нанесенной ИЖ сополимеризовали предварительно синтезированный 3-бутил-1-винилимидазолий хлорид и дивинилбензол (рисунок 2.5).

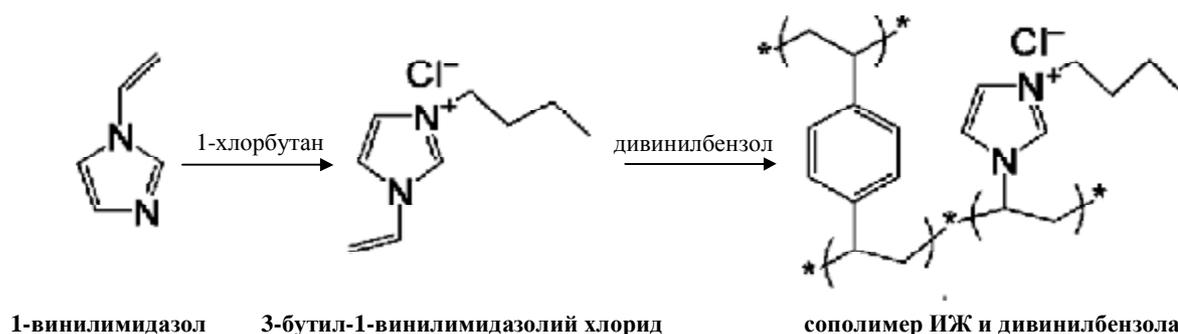


Рисунок 2.5 – Схема получения катализатора на основе ИЖ, сополимеризованной дивинилбензолом [26]

Такой катализатор по своей активности и селективности в циклоприсоединении CO_2 к эпоксидам заметно превосходил индивидуальный хлорид 3-бутил-1-винилимидазолия. Как полагают авторы [26], это различие может быть связано с тем, что индивидуальная (ненанесенная) ИЖ и субстрат не смешиваются, и потому затрудненный массоперенос к межфазной границе определяет невысокую скорость

процесса, тогда как микросферические частицы сополимера легко распределяются по всему объему реакционной системы.

Имидазольные ИЖ, иммобилизованные на полистироле, были детально исследованы как катализаторы превращения галогеналканов и сульфонилоксалканов в соответствующие фторированные продукты [25]. Помимо практической значимости такой системы, авторы отмечают высокую активность нанесенного катализатора, намного превосходящую активность индивидуальных ИЖ. Кроме того, в этой реакции не имеет смысла использовать неорганические носители, поскольку они, в противоположность полистиролу, неустойчивы к воздействию фторид-ионов и кислот.

Примером использования природного полимера – хитозана, является работа [27], где авторы методом пропитки наносили на эту подложку тетрафторборат или гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, в адсорбированный слой которого затем вводили прекурсоры активного компонента катализатора – хлорид или ацетат палладия (рисунок 2.6).

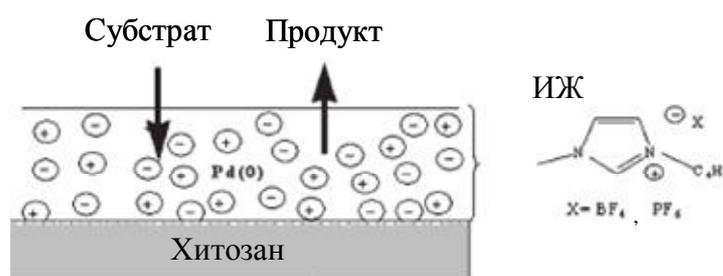


Рисунок 2.6 – Катализатор на основе ИЖ, нанесенной на хитозан [27]

В модельной реакции аллильного замещения между морфолином и 1,3-дифенил-3-ацетоксипропен-1 при 25 °С этот катализатор проявил высокую активность. Однако авторы обнаружили необратимый переход части активного металла из твердой в жидкую фазу, что резко снижало активность каталитического материала после его отделения от реакционной смеси. По утверждению авторов, такой потери активного компонента можно избежать, если ввести вместо нейтрального трифенилфосфина ионный лиганд $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$. В этом случае можно использовать катализатор в десяти повторных циклах реакции без заметной потери активности.

2.1.4.2 ИЖ на углеродных материалах

Одним из основных достоинств углеродных носителей является их высокая удельная поверхность, в некоторых случаях превышающая $1500 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, они характеризуются достаточной механической прочностью и химической стабильностью. Авторами работ [28-30] был предложен очень простой способ получения систем с нанесенной имидазолиевой или пиридиновой ИЖ при использовании углеродной ткани в качестве подложки. Этот способ заключался в совместном растворении ИЖ и соли Pd в подходящем растворителе и пропитке углеродного носителя этим раствором с последующим удалением растворителя и восстановлением. Схематично структура такого катализатора показана на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Pd-содержащий катализатор на основе ИЖ, нанесенной на углеродный носитель [30]

Авторы утверждают, что именно такой способ нанесения позволяет получить ультратонкий слой ИЖ на поверхности носителя, причем химически связанная с углеродной поверхностью ИЖ претерпевает структурные изменения и, вследствие этого, изменяет свои физико-химические свойства. Такого рода системы показали высокую эффективность в селективном гидрировании α - и β -ненасыщенных альдегидов, кетонов и эфиров как в статической [28, 29], так и в проточной каталитической системе [30].

В работе [31] предложено использовать углеродные нанотрубки для закрепления 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата с последующим введением комплексного соединения Rh. Такая каталитическая система по своей активности в гидрировании гексена-1 в статической системе превосходит катализаторы, где в качестве носителя используются оксиды или обычный активированный уголь (рисунок 2.8). При этом, как отмечают авторы, в процессе жидкофазного гидрирования не происходит вымывания активного компонента катализатора: он прочно фиксирован в слое иммобилизованной ИЖ.

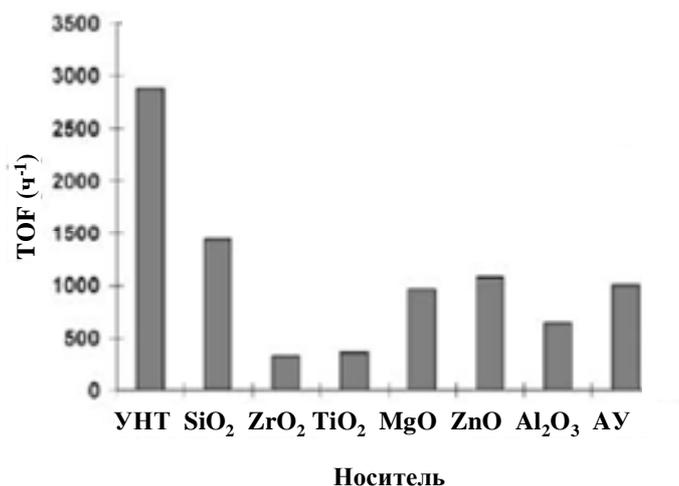


Рисунок 2.8 – Активность катализаторов с ИЖ на различных носителях в гидрировании гексена-1 (УНТ – углеродные нанотрубки, АУ – активированный уголь) [31]

2.1.4.3 ИЖ на микропористых алюмосиликатных молекулярных ситах

Применение цеолитов как подложек для иммобилизации ИЖ довольно ограничено ввиду малого размера их пор. Авторы работы [24] впервые использовали цеолит Beta с диаметром пор 0,7 нм для иммобилизации хлороалюминатной ИЖ методом физической адсорбции. При исследовании полученного таким способом материала, каталитическим компонентом которого был анион $AlCl_4^-$, в алкилировании ароматических соединений додеценом выявились существенные недостатки цеолита Beta как подложки: блокировка его микропор ИЖ приводила к заметному падению селективности по целевому продукту 2-фенилдодекану по сравнению с катализатором на основе немодифицированного цеолита H-Beta.

Используя ковалентную иммобилизацию ИЖ на цеолите MFI с иерархической структурой, авторы [32] получили катализатор кросс-сочетания 4-броманизола и арилбромиды с фенилборной кислотой в водной среде. Модификатором поверхности цеолита был хлорид 1-(триэтоксилилпропил)-3-метилимидазолия, в адсорбционный слой которого вводили активный компонент катализатора – ацетат палладия (рисунок 2.9).

Помимо высокой эффективности катализатора, авторы отметили, что после отделения от реакционной смеси он мог быть повторно использован без заметной потери активности. Этот результат принципиально важен, поскольку свидетельствует о достаточно прочном удерживании введенной соли палладия в ультратонком слое ионной жидкости.

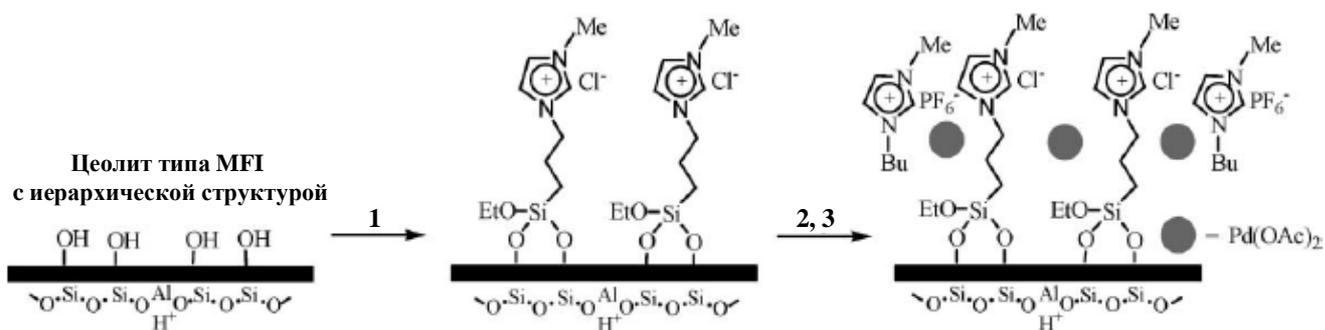


Рисунок 2.9 – Схема получения катализатора на основе цеолита MFI с привитой ИЖ [32]: 1 – 1-(3-триэтоксилпропил)-3-метилимидазолий хлорид, 2 – 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат – Pd(CH₃COO)₂ и 3 – удаление растворителя

2.1.4.4 ИЖ на мезопористых силикатных материалах и каталитические реакции

Мезопористые материалы, с диаметром пор до 10 нм, широко используются для иммобилизации ионных жидкостей. Наиболее часто упоминаются в литературе такие носители для ИЖ, как мезоструктурированные силикаты MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16, а также различные модификации оксида кремния. В таблице 2.1 приведены примеры использования структурированных мезопористых материалов в комбинации с различными ИЖ и активными компонентами как катализаторов самых разнообразных реакций.

Причина повышенного интереса именно к мезопористым носителям вполне понятна: это их высокоразвитая поверхность в сочетании с большим объемом пор и возможностью химического модифицирования их поверхности. Кроме того, варьирование условий синтеза мезопористых носителей позволяет направленно регулировать их характеристики. Основными синтетическими подходами при создании таких систем являются описанные выше методы ковалентного связывания ИЖ с силикатным носителем за счет взаимодействия с его поверхностными OH-группами, а также простого нанесения ИЖ методом пропитки.

Модифицирование поверхности мезопористого силиката также можно провести непосредственно в процессе его синтеза. Так, авторы работы [35], сначала получали функционализированный материал MCM-41, добавляя в исходную реакционную смесь 3-хлорпропилтриэтоксисилан, а затем этим привитым к стенке пор носителя реагентом кватернизировали адсорбированные триалкиламины с различной длиной

Таблица 2.1 – Примеры использования мезопористых структурированных материалов в качестве подложек для иммобилизации ИЖ

Носитель	ИЖ	Активный компонент	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм	Реакция	Ссылка
MCM-41	[TESPMIM] ⁽¹⁾ [AlCl ₄ ⁻]	-	1060	-	2,2	Алкилирование	[33]
	THA-CP ⁽²⁾	-	700	0,53	2,4	Переэтерификация	[34]
	THA-CP	-	-	-	-	Получение циклических карбонатов из эпоксидов	[35]
	[SPMIM][PF ₆] ⁽³⁾	-	1200	-	2,3	Разделение смеси CO ₂ /CO	[36]
	[BMIM][BF ₄] ⁽⁴⁾	TPPTS-Rh ⁽⁸⁾	320	0,33	2,9	Гидроформилирование	[37]
	[BMIM][PF ₆]		570	0,38	2,8		
	TMGL		470	0,38	2,5		
	[BTESPDHIM][Tf]	Zn(SO ₃ CF ₃) ₂	90	0,03	2,2	N-ацилирование аминов	[38]
	[TESPMIM][Cl]	AlCl ₃	-	-	-	Деалкилирование и диспропорционирование	[39]
	[TESPMIM][BF ₄]	Комплекс Ru	370	0,31	1,8	Гидрирование	[40]
TSILs ⁽⁵⁾	-	755	0,57	2,3	Конденсация по Кновенагелю	[41]	
MCM-48	[TESPMIM][BF ₄]	Комплекс Ru	460	0,23	2,0	Гидрирование	[40]
SBA-15	[TESPMIM][BF ₄]	Комплекс Ru	230	0,42	5,9	Гидрирование	[40]
	TSILs	-	450	0,77	7,5	Конденсация по Кновенагелю	[41]
	[TESPMIM][Cl]	-	400	0,56	5,1	Конденсация по Кновенагелю	[42]
	[TMSP-Pyr] ⁽⁶⁾ [Cl]	CuCl ₂	230	0,40	6,9	Окислительное карбонилирование	[43]
	TMGL ⁽⁷⁾	RuCl ₃	-	-	-	Гидрирование	[44]
	TMGL	Pd(CH ₃ COO) ₂	-	-	-	Реакция Хека	[45]
	TMGL	-	550	-	-	Получение метилового эфира пропиленгликоля	[46]
Мезопор. силикат	[TESPMIM][Cl]	Pd(CH ₃ COO) ₂	415	-	5,5	Гидрирование	[47]

$S_{уд}$ – удельная поверхность по БЭТ; $V_{пор}$ – объем пор; $D_{пор}$ – диаметр пор

- ⁽¹⁾ – 1-(3-триэтоксисилпропил)-3-метилмидазолий хлорид; ⁽²⁾ – три-*n*-гексиламин-хлорпропил;
⁽³⁾ – 1-(силпропил)-3-метилмидазолий гексафторфосфат; ⁽⁴⁾ – 1-бутил-3-метилмидазолий тетрафторборат; ⁽⁵⁾ – 1-бутил-3-(3'-триэтоксисилпропил)-4,5-дигидроимидазолий трифлат;
⁽⁶⁾ – 1-[(триметоксисил)пропил]пиридиний; ⁽⁷⁾ – 1,1,3,3-тетраметилгуанидиний лактат;
⁽⁸⁾ – 3-(*m*-сульфофенил)-фосфин родия

алкильных радикалов. Этот последний фактор оказывал существенное влияние на активность катализатора в реакции получения циклических карбонатов путем связывания эпопоксидов и диоксида углерода: она понижалась с увеличением длины алкильного радикала амина.

Способы получения катализаторов, содержащих в слое иммобилизованной ИЖ активные металлокомплексы, описаны в работах [37, 40]. Наиболее простой метод описан в работе [37], где авторы сначала в растворе метанола синтезировали индивидуальный металлокомплекс Rh, затем в этот раствор добавляли ИЖ различного типа и вносили в него силикат MCM-41 или аморфный SiO₂. Активность полученных таким путем катализаторов в гидроформилировании гексена-1 определяется типом и количеством ИЖ (таблица 2.1), а также типом подложки [37]. Во всех случаях системы на основе структурированного мезопористого силиката по активности превосходили катализаторы на основе аморфного оксида кремния. Более трудоемкий метод получения катализаторов был применен авторами работы [40]. Ими были получены четыре различных типа катализаторов стереоселективного гидрирования ароматических кетонов на основе аморфного кремнезема и трех типов мезопористых силикатов (MCM-41, MCM-48 и SBA-15), модифицированных ковалентно связанной ИЖ (1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборатом) (рисунок 2.10а) и комплексным соединением Ru (рисунок 2.10б).

Авторы отмечают высокую активность таких гетерогенных катализаторов, сопоставимую с активностью рутениевого комплекса в гомогенном катализе. Эти катализаторы позволяют практически со 100%-ной конверсией превращать кетоны в соответствующие спирты. При этом наибольшая величина энантиоселективного избытка была получена на катализаторе с подложкой силиката MCM-48. По мнению авторов, такой результат связан с особой топологией системы мезопор этого носителя. Вместе с тем, наибольшую стабильность и возможность реализации нескольких циклов без заметной потери активности и селективности показал катализатор на основе аморфного силиката.

Таким образом, использование любого из описанных в научной и патентной литературе типов носителей для иммобилизации ИЖ позволяет получить активную каталитическую систему. Выбор того или иного носителя определяется конкретными задачами и условиями реакции, в которых этот катализатор будет использован.

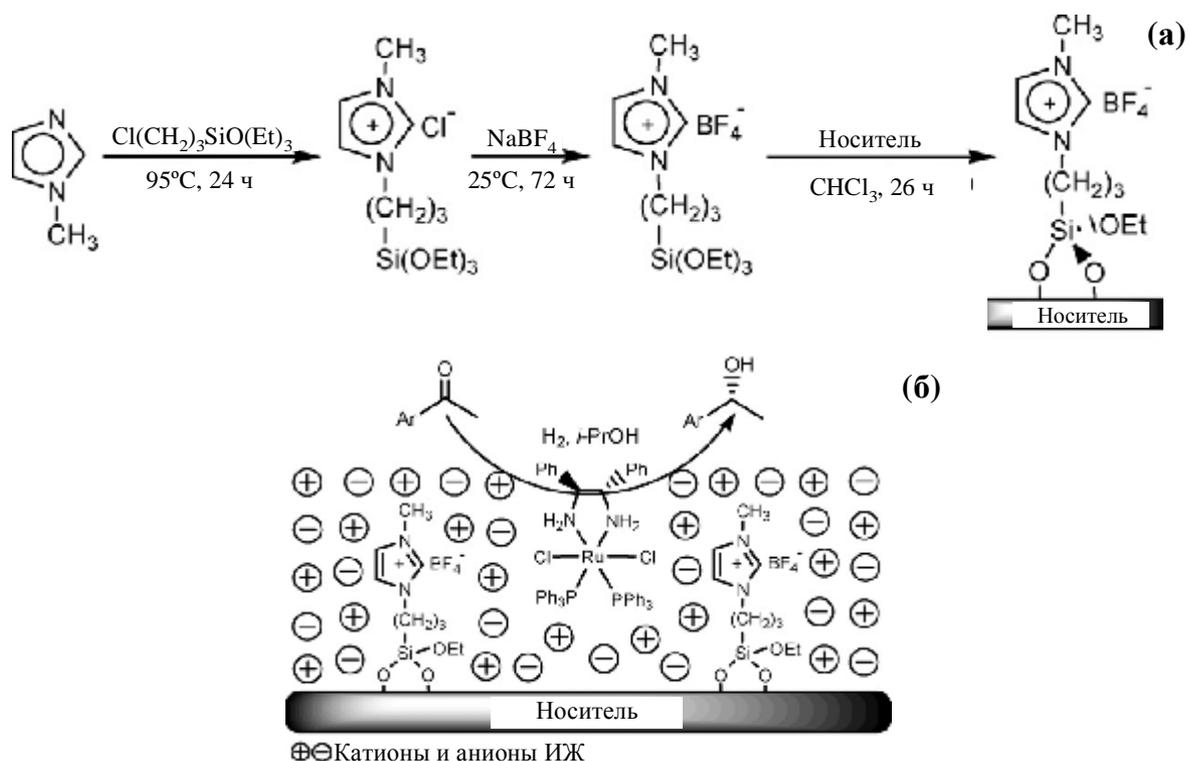


Рисунок 2.10 – Схема получения носителя с иммобилизованной ИЖ (а) и катализатор на основе мезопористых силикатов, содержащих ИЖ и комплекс активного металла (б) [40]

2.2 Мезопористые молекулярные сита как носители

2.2.1 Общие сведения о мезопористых молекулярных ситах

Мезопористые молекулярные сита (ММС) на основе оксида кремния впервые были получены группой исследователей компании Mobil в 1992 г. [48, 49]. К настоящему времени получен целый ряд ММС как на основе кремнезема, так и содержащих гетероатомы [50]. Мезопористые материалы наиболее часто используют как собственно каталитические материалы, так и для получения нанесенных катализаторов – металлов, оксидов, комплексных и других соединений, в том числе и ИЖ [4, 51]. Все ММС объединены рядом общих свойств, которые и обуславливают столь большой интерес к ним. Прежде всего, это высокая удельная поверхность (до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$), пространственно упорядоченная система пор строго одинакового размера в интервале от 2 до 10 нм (мезопоры – по классификации IUPAC [52]), а также термическая стабильность вплоть до 800°C , позволяющая использовать такие материалы для проведения реакций при достаточно высоких температурах.

2.2.2 Синтез мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15

В основе метода получения мезопористых молекулярных сит лежит принцип мицеллярного темплатирования. Темплаты, которые представляют собой ионогенные или неионогенные ПАВ, при добавлении в исходный раствор образуют наноразмерные мицеллы, на которых, как на матрицах, формируется каркас мезопористого молекулярного сита с заданными структурными и текстурными характеристиками. Чаще всего роль темплатов выполняют соли четвертичных аминов с длиной углеводородной цепи от C_8 до C_{16} , например, бромид цетилтриметиламмония (СТМАВr); реже используют амины с длиной цепи до C_{22} [53, 54], а также пиридиновые производные [53].

В качестве неорганических прекурсоров используют силикат натрия, аэросил или тетраэтоксисилан [55-58]. Образующиеся в водных растворах силикат-ионы конденсируются и формируют вокруг мицеллы ПАВ силикатный каркас, морфология которого определяется типом и размером мицеллы.

Конечной стадией процесса получения мезопористого силиката является удаление темплатов путем термического или микроволнового отжига, экстракции, приводящее к образованию твердого пористого силикатного остова [59-61].

В литературе описано два основных механизма получения силикатных мезопористых материалов [62], которые схематично иллюстрирует рисунок 2.11.

В рамках этих механизмов, которые были детально рассмотрены авторами работ [63, 64], конечный продукт синтеза представляет собой совокупность матричных мицелл ПАВ, окруженных неорганической оболочкой.

Поскольку основной областью применения мезопористых силикатов является гетерогенный катализ, то немаловажным фактором, определяющим эффективность пористого материала, является доступность его внутренней поверхности для молекул реагентов, т.е. размер и форма пор. Направленное изменение размера мезопор достигается путем удлинения углеводородной цепи в молекуле используемого при синтезе ПАВ, при этом на каждый дополнительный атом C диаметр пор возрастает примерно на 0,2 нм. Кроме того, еще один способ увеличения размера пор основан на использовании молекул-«расширителей» [65-68], например, 1,3,5-триметилбензола (ТМБ), которые аккумулируются в гидрофобной части мицеллы ПАВ и увеличивают её

диаметр (рисунок 2.12). Например, при синтезе сита MCM-41 добавление в реакционную смесь мезитилена позволяет увеличить диаметр его пор до 10 нм.

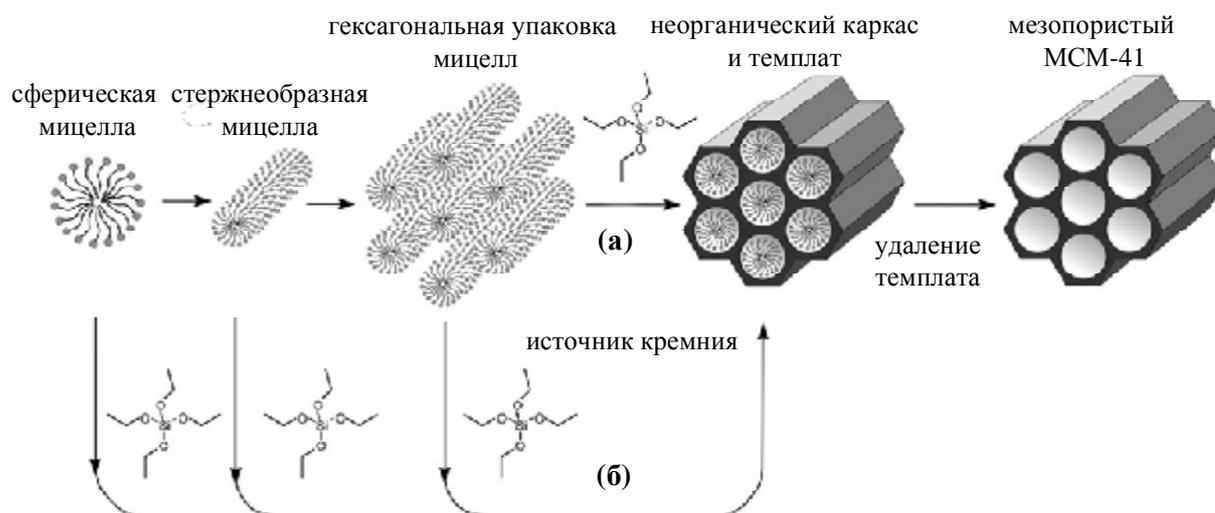


Рисунок 2.11 – Механизм образования мезопористых материалов: (а) – жидкокристаллическое темплатирование, (б) – совместное темплатирование [62]

В качестве способа увеличения размера пор может быть использована гидротермальная обработка готового образца. Так, в [69, 70] показано, что такая постсинтетическая обработка воздушно-сухого мезопористого сита MCM-41 увеличивает размер пор от 3 до 6 нм. Однако, этот процесс сопровождается частичным разрушением упорядоченной структуры.

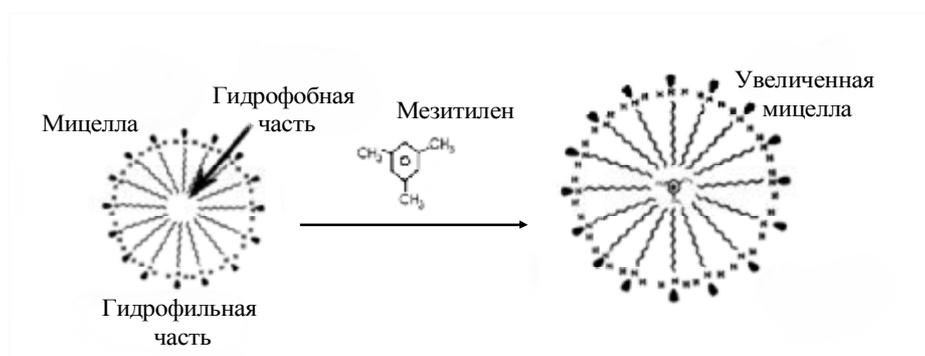


Рисунок 2.12 – Механизм действия молекул-«расширителей» при темплатном синтезе мезопористых материалов

Принципиально иной путь уменьшения возможных диффузионных затруднений в мезопорах – добавление в реакционную смесь соразтворителей, которые изменяют морфологию частиц силикатов. Такими добавками могут быть этиловый и изопропиловый спирты, ацетон, формамид, этиленгликоль, приводящие к образованию

сферических микрочастиц МСМ-41 [71-73], состоящих из гексагонально упакованных трубок, которые направлены к центру сферы (рисунок 2.13).

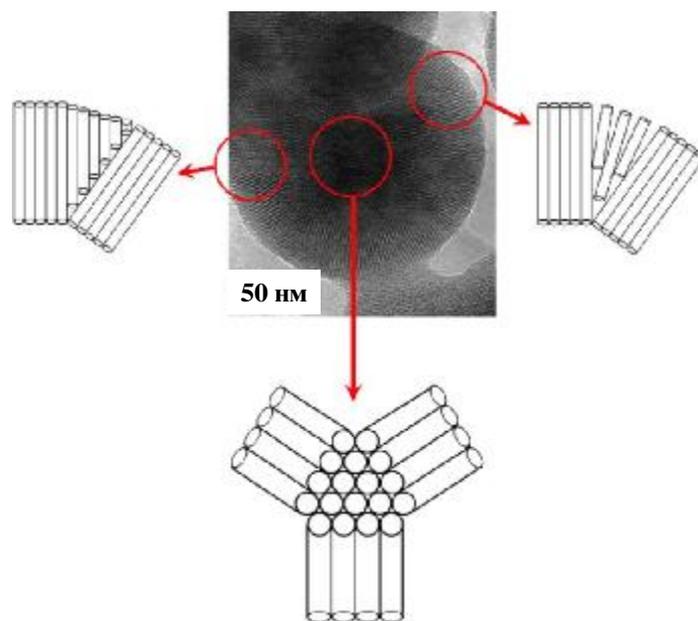


Рисунок 2.13 –Предполагаемое строение сферических кристаллитов молекулярного сита МСМ-41 [74]

В работах [75, 76] сита МСМ-41 также получены в виде трубок, дискоидов и гироидов.

Второй представитель мезопористых молекулярных сит семейства SBA был впервые получен в 1998 г. группой исследователей Калифорнийского университета в Санта-Барбаре. Эти материалы были синтезированы в кислой среде с использованием в качестве темплатов неионогенных ПАВ – триблоксополимеров, состоящих из звеньев полиэтилен- и полипропиленоксида [77, 78]. Были получены материалы различных структурных типов: кубические SBA-1 и SBA-11, ламеллярный SBA-14 и наиболее известный из них – гексагональный SBA-15 [50].

Молекулярное сито SBA-15 представляет собой комбинированный микро-мезопористый материал, в котором мезопористые каналы с диаметром от 4 до 14 нм образуют гексагональную упаковку, а соседние каналы разделены стенками толщиной 3-6 нм, пронизанными порами размером 0,5-3 нм [50]. В качестве темплата для синтеза SBA-15 используют неионный триблоксополимер Pluronic 123, состоящий из гидрофильных полиэтиленоксидных (ПЭО) и гидрофобных полипропиленоксидных (ППО) звеньев.

Микропоры, присутствие которых может заметно повлиять на эксплуатационные характеристики катализаторов на основе микро-мезопористого сита SBA-15, можно

удалить повышением температуры синтеза до 130 °С [79, 80] или термической обработкой при 700–900 °С, хотя в последнем случае снижается удельная поверхность и объем пор.

Как и в случае мезопористого сита MCM-41, введение добавок-«расширителей» на стадии синтеза SBA-15 позволяет получить материалы с порами большего диаметра. В качестве таких добавок используют полипропиленоксид, полипропиленгликоль, алканы и триметилбензол [81-86].

В работе [87] авторами был предложен оригинальный прием, позволяющий получить комбинированный мезо-макропористый SBA-15. Для этого в качестве со-темплат используются шарики полистирола. Еще одним способом, приводящим к образованию сита SBA-15 с макропорами, является постсинтетическая обработка концентрированным раствором аммиака [88].

При практическом использовании мезопористого силиката SBA-15 в процессах адсорбции и катализа немаловажным фактором его эффективности является морфология его частиц. Описано получение «веревочного» материала SBA-15, реже получают его частицы тороидальной или сферической формы [89, 90] или в виде плоских «тарелочек» или стержней [91]. Для этого при синтезе сита SBA-15, как и сита MCM-41, используют различные добавки, например, этанола или глицерина.

2.3 Методы исследования и физико-химические свойства мезопористых силикатов и катализаторов с иммобилизованными ИЖ на их основе

Анализ опубликованных данных по мезопористым силикатам и катализаторам на основе иммобилизованных на них ИЖ позволил определить комплекс физико-химических методов, использующийся для их детального описания. Следует отметить, что эти методы используют и при анализе более простых нанесенных катализаторов, не содержащих ионных жидкостей.

2.3.1 Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРРИ)

Метод МУРРИ позволяет получить информацию о структуре мезопористых молекулярных сит. По набору дифракционных пиков можно определить параметры элементарной ячейки сита, а также толщину стенок его каналов [50]. При подборе оптимального состава реакционной смеси, установлении гидролитической и

гидротермальной устойчивости молекулярного сита также обращают внимание на характер дифрактограммы. На рисунке 2.14а показано, как меняется спектр при замене источника кремния при синтезе MCM-41. Так, при использовании коллоидного SiO_2 вместо ТЭОС, на дифрактограммах образцов наблюдается снижение интенсивности рефлекса (100) и исчезновение четких рефлексов (110) и (200), что свидетельствует об образовании менее упорядоченной мезоструктуры [92]. Авторы [93] показали, какое влияние оказывают органические и неорганические добавки на текстуру и морфологию сита SBA-15. Анализ полученных материалов показал, что допирование реакционной смеси хлоридом калия позволяет получить материал с высокоупорядоченной гексагональной структурой, увеличение мольного соотношения $\text{KCl}/\text{ТЭОС}$ до 5 приводит к образованию неупорядоченной мезоструктуры, о чем свидетельствует широкий пик с размытым максимумом на дифрактограмме образца (рисунок 2.14б). Добавление триметилбензола приводит к смещению максимума рефлексов в сторону меньших углов 2θ , что свидетельствует об образовании материала с порами большего диаметра.

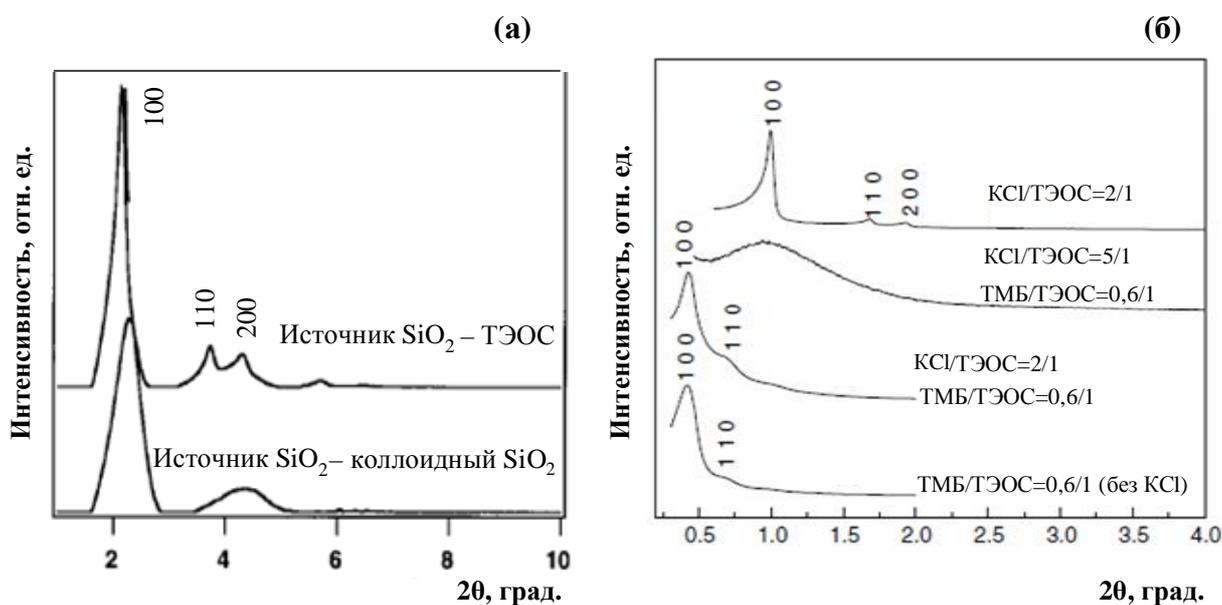


Рисунок 2.14 – Дифрактограммы МУРРИ мезопористых силикатов: (а) MCM-41, полученных с использованием разных источников SiO_2 [92]; (б) SBA-15, полученных с использованием добавок в различных мольных соотношениях [93]

При иммобилизации ИЖ на структурированных мезопористых силикатах возникает вопрос, сохраняют ли эти носители пространственно упорядоченную структуру после прививки ИЖ на их поверхность. Исследование методом МУРРИ модифицированных ИЖ образцов MCM-41 и SBA-15 показало, что несмотря на

снижение интенсивности рефлексов на дифрактограмме и смещения полос в сторону больших углов, гексагональная структура носителей сохраняется (рисунок 2.15) [41].

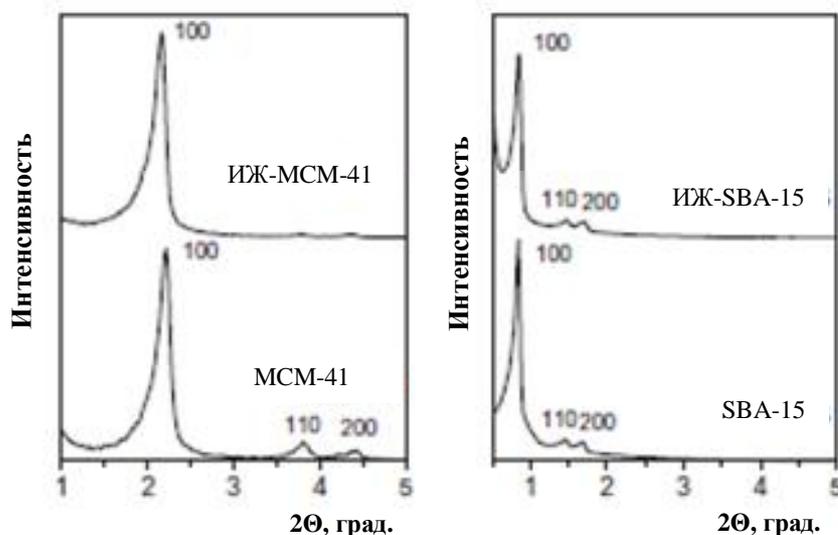


Рисунок 2.15 – Дифрактограммы МУРПИ исходных и модифицированных ИЖ носителей МСМ-41 и SBA-15 [41]

2.3.2 Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Метод ИКС дает возможность достаточно надежно судить о типах химической связи в структуре мезопористых молекулярных сит, а также характеризовать структуру системы с иммобилизованными ИЖ. Отнесение ряда характеристических полос в ИК спектрах мезопористых силикатов представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Полосы поглощения и их отнесение в ИК-спектрах образцов МСМ-41 и ИЖ-МСМ-41 [40]

Образец	Полоса поглощения, см ⁻¹	Отнесение полосы поглощения
МСМ-41	1080	Si-O-Si колебания
	810	
	460	
	1630	О-Н колебания молекул адсорбированной воды
ИЖ-МСМ-41	3164	С-Н валентные колебания в имидазольном кольце
	3120	

Продолжение таблицы 2.2

	2900	Валентные С-Н колебания алкильных групп
	1574	Валентные С=С колебания в имидазольном кольце
	1461	Деформационные колебания С-Н связи в алкильных группах
	1169	Деформационные колебания С-Н связи в имидазольном кольце
	1055	В-Ф валентные колебания

Типовой характер спектра представлен на примере силиката МСМ-41 на рисунке 2.16. Как особенность, следует отметить наличие полосы в области $3745-3750\text{ см}^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям О-Н изолированных силанольных групп, что нехарактерно для аморфных силикатных материалов [94]. На рисунке 2.16 также приведен ИК-спектр образца ИЖ-МСМ-41, т.е. носителя МСМ-41 с привитым на поверхность 1-метилтетрафторборатом 3-(3-триэтоксилпропил)имидазолия; в таблице 2.2 дано отнесение полос поглощения в полученных спектрах [40].

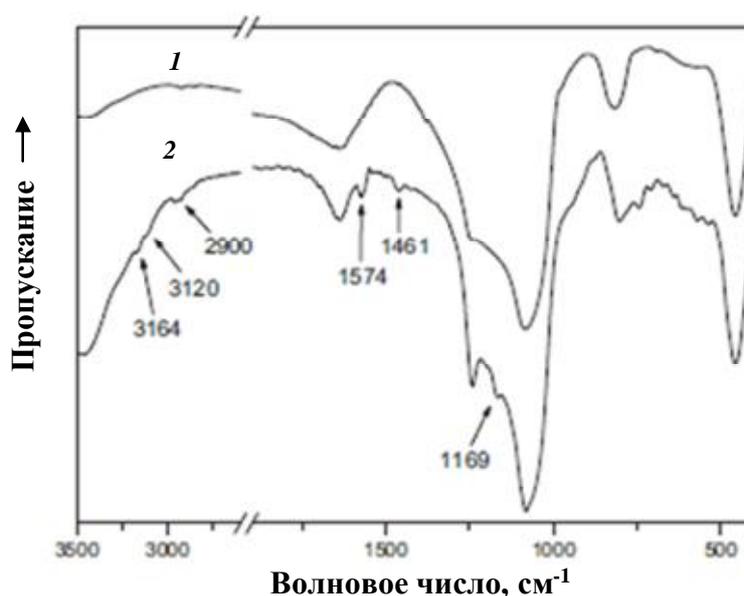


Рисунок 2.16 – ИК спектры мезопористого силиката МСМ-41(1) и модифицированного образца ИЖ-МСМ-41 (2) [40]

2.3.3 Низкотемпературная адсорбция азота

Низкотемпературная адсорбция азота (реже – других инертных газов [50, 95]) является общепринятым методом определения текстурных характеристик таких, как

удельная поверхность, объем и диаметр пор, а также их распределение по размерам. Что касается мезопористых молекулярных сит, то наличие скачков на изотермах достаточно надежно позволяет их отнести к IV типу изотерм по классификации IUPAC. Типичные изотермы адсорбции азота для двух материалов MCM-41 и SBA-15 приведены на рисунке 2.17.

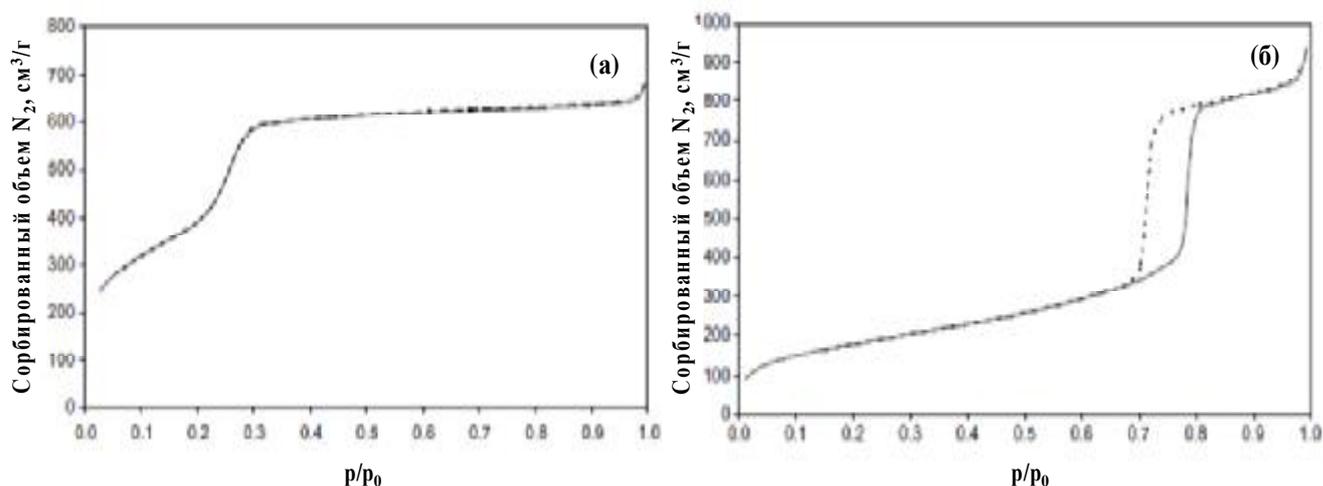


Рисунок 2.17– Изотермы адсорбции азота при 77К на ситах MCM-41 (а) и SBA-15 (б) [50]

Необходимо заметить, что традиционный подход к оценке удельной поверхности по уравнению БЭТ не вполне корректен, если исследуемый мезопористый материал содержит также и микропоры, пронизывающие стенки каналов. При расчете столь важной для гетерогенного катализа текстурной характеристики – среднего диаметра и распределения пор по размерам, наиболее надёжные результаты даёт усовершенствованный метод ВЈН, который учитывает толщину слоя адсорбата [96].

Применительно к системам с иммобилизованными ИЖ, низкотемпературная адсорбция позволяет оценить степень заполнения внутренней поверхности пористой подложки ионной жидкостью. Как правило, введение ИЖ в носитель влечет за собой некоторое уменьшение среднего диаметра и объема пор носителя, а также удельной поверхности (таблица 2.1). Так, на рисунке 2.18 представлены изотермы исходного силиката MCM-48 и модифицированного 1-метил-3-(3-триэтоксилпропил)-имидазолия тетрафторборатом – ИЖ-MCM-48. После модифицирования мезопористая структура материала сохраняется, однако характеристический подъем изотермы смещается в сторону меньших значений p/p₀, свидетельствуя об уменьшении диаметра пор образца, содержащего ИЖ. В катализе такое изменение характеристик текстуры

может проявиться в появлении диффузионных ограничений для крупных молекул реагентов и продуктов.

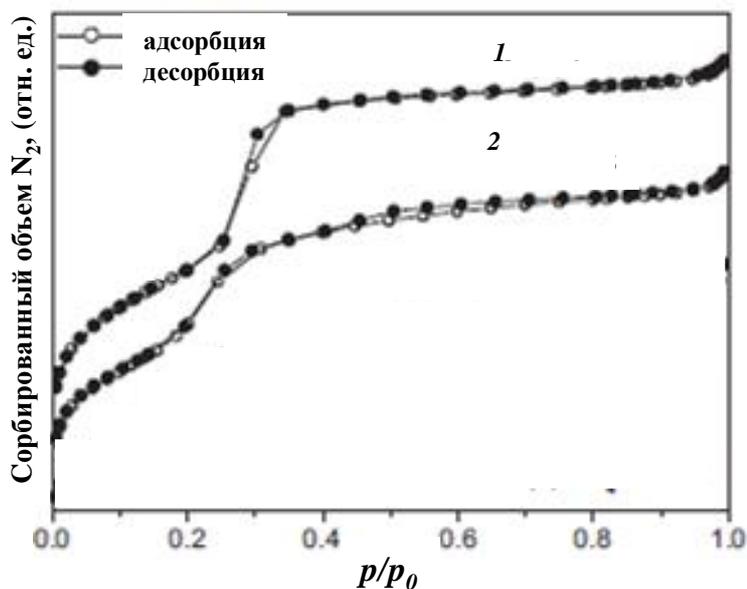


Рисунок 2.18 – Изотермы адсорбции азота чистого МСМ-48 (1) и МСМ-48, модифицированного ИЖ (2) [40]

2.3.4 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ и ПЭМ)

Методы СЭМ и ПЭМ позволяют получить важную информацию о морфологии частиц материала, форме, размерах и пространственному упорядочению мезопор, а также о дефектах структуры [97]. На рисунке 2.19 приведены микрофотографии ПЭМ мезопористых силикатов МСМ-41 и SBA-15 для поперечного и продольного сечений.

Метод также позволяет наблюдать, претерпевает ли твердый материал структурные изменения после иммобилизации на нем ИЖ. Так, на микрофотографии ПЭМ катализатора, который был получен авторами [43] путем прививки пиридиниевой ИЖ на мезопористый SBA-15 (рисунок 2.20а), четко видно, что сотовая структура, характерная для этого материала, не претерпевает заметных изменений. Принципиально важно для катализа то обстоятельство, что техника ПЭМ позволяет анализировать материалы, содержащие в нанесенном слое ИЖ частицы металла. В качестве примера на рисунке 2.20б представлена микрофотография ПЭМ катализатора, содержащего восстановленные наночастицы Pd в слое 1,1,3,3-тетраметилгуанидиния, иммобилизованного на SBA-15 [45].

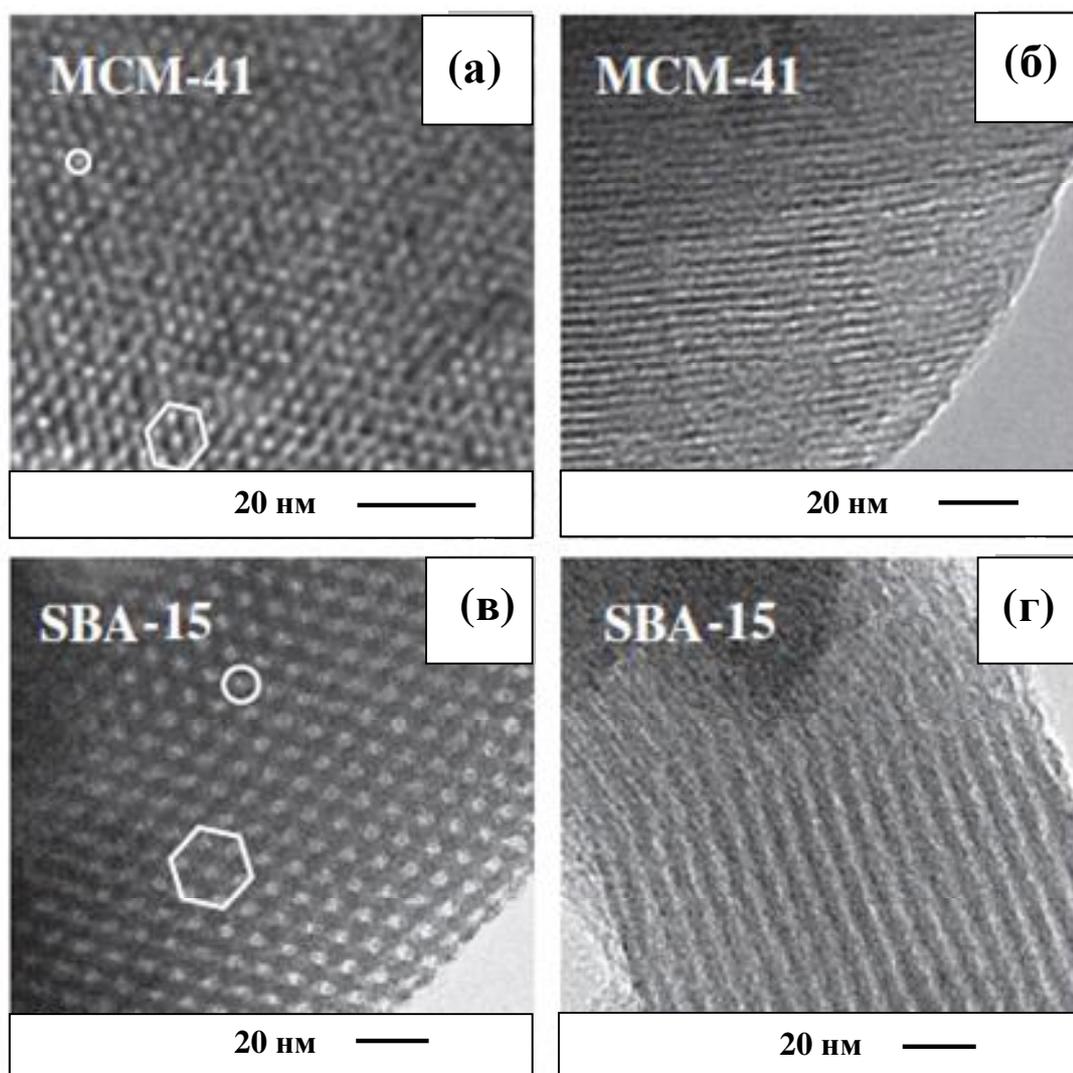


Рисунок 2.19 – Микрофотографии ПЭМ мезопористых силикатов MCM-41 и SBA-15 в поперечном (а, в) и продольном (б, г) сечениях [98]

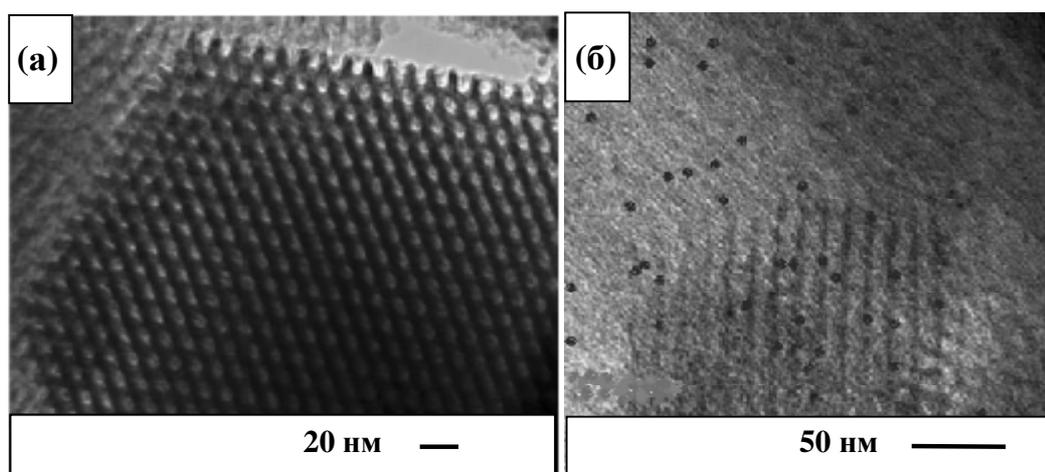


Рисунок 2.20 – Микрофотографии ПЭМ мезопористого силиката SBA-15 с привитой ИЖ (а) [43]; и SBA-15 с иммобилизованной ИЖ и наночастицами Pd (б) [45]

2.3.5 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод ТГ является наиболее простым, хотя не вполне надёжным способом оценки одной из ключевых характеристик оксидных материалов – концентрации поверхностных силанольных групп Si-OH. Она количественно определяет способность пористого материала к химическому модифицированию его поверхности [94], в том числе, ионными жидкостями. Различные типы силанольных групп в силикатных материалах иллюстрирует рисунок 2.21.

Вполне очевидно, что только поверхностные OH-группы доступны для химической прививки функционализированных молекул модификатора. Однако при использовании метода ТГ возможно завышение оценок количества поверхностных OH-групп в результате удаления не только этих групп, но и прочно хемосорбированных молекул H₂O.

Как показали авторы работы [100], для силикатов типа MCM-41 и MCM-48, дегидроксилированию поверхности соответствует температурный интервал 200-1000 °С, удаление физически адсорбированной воды происходит при более низкой температуре. Наиболее надежные результаты даёт сопоставление данных ТГ с результатами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), позволяющей четко разделить эндотермическую десорбцию воды и экзотермический процесс дегидроксилирования (рисунок 2.22а).

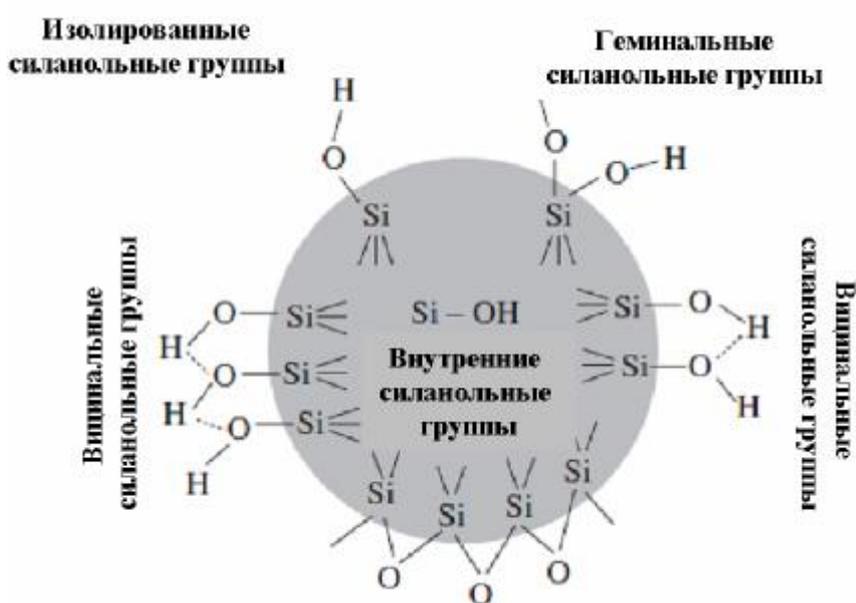


Рисунок 2.21 – Типы силанольных групп в пористых силикатных материалах [99]

Второе обстоятельство, затрудняющее получение достаточно надёжных данных о концентрации ОН-групп на поверхности исследуемого образца, связано с внутренними силанольными группами (см. рисунок 2.21), которые недоступны для прививаемых химически молекул модификатора, а в процессе ТГ-эксперимента удаляются вместе с поверхностными ОН-группами. Здесь в значительной мере интерпретация результатов ТГ-эксперимента при количественной оценке гидроксильного покрова облегчается дополнительными данными метода ЯМР. Так, в работе [101] авторами при исследовании мезопористого сита МСМ-41 двумя независимыми методами – ТГ и ^1H ЯМР были получены вполне сопоставимые оценки концентрации ОН-групп: 0,83 и 1,3 ОН-группы/нм² по первому и второму способу, соответственно. Ещё более детальную информацию даёт спектроскопия ЯМР на ядрах ^{29}Si [100, 102], позволяющая определить не только общую концентрацию гидроксильных групп, но и количество изолированных и геминальных ОН-групп.

В то же время метод ИК-спектроскопии, который был упомянут в разделе 2.3.2, позволяет получить качественную картину изменения гидроксильного покрова поверхности при варьировании температуры термообработки образца. Так, авторами [102] было показано (рисунок 2.22б), что при комнатной температуре в ИК-спектре присутствует полоса 3738 см⁻¹, соответствующая свободным силанольным группам SiOH и широкая полоса при 3222 см⁻¹, относящаяся к водородно-связанным SiOH-группам. При увеличении температуры вакуумирования интенсивность первого пика возрастает, в то время как интенсивность второго снижается, что связано с трансформацией водородно-связанных SiOH-групп в изолированные ОН-группы. Этот эффект весьма важен, поскольку, в отличие от связанных, изолированные и геминальные группы могут химически реагировать с модификаторами.

Для модифицированных ИЖ носителей методы термического анализа используют для количественного определения иммобилизованной ИЖ. ТГ-ДСК метод также можно использовать для определения термостабильности каталитической системы с ИЖ и, следовательно, возможности ее применения в той или иной реакции. Потеря массы до 150 °С чаще всего связана с удалением адсорбированной воды, а в дальнейшем происходит окислительная термодеструкция ИЖ, предел устойчивости которой определяется химическим составом [38, 41, 43]. Так, в случае иммобилизованной на SBA-15 пиридиниевой ИЖ ее разложение протекает в интервале температур 230-300 °С

(рисунок 2.23). Потеря образцом массы при температуре выше 400 °С происходит в результате дегидроксилирования поверхности силиката, либо относится к удалению с поверхности фрагментов разложившейся ИЖ.

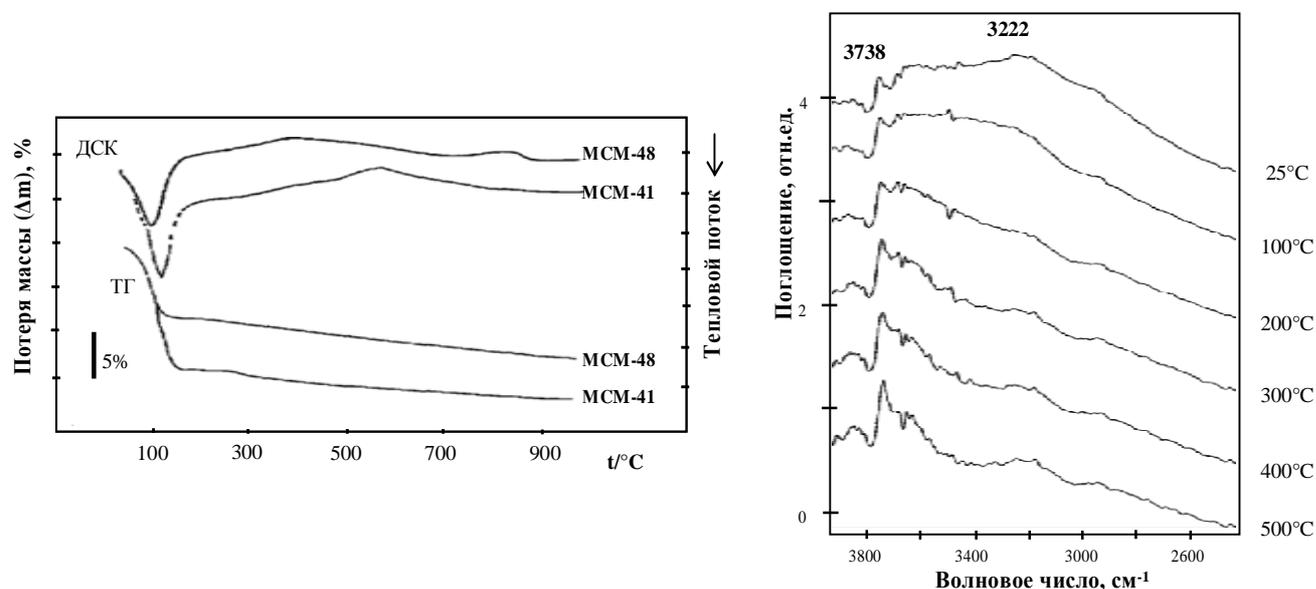


Рисунок 2.22 – Профили ТГ-ДСК (а) для мезопористых молекулярных сит типа МСМ [100]; (б) ИК-спектры мезопористого сита МСМ-41, вакуумированного при разных температурах [102]

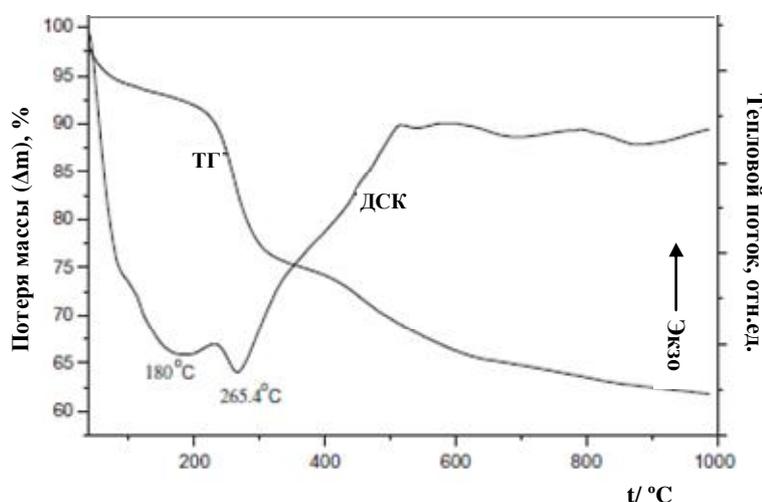


Рисунок 2.23 – Кривые ТГ-ДСК модифицированного 3-триметоксисилилпропил-пиридиний хлоридом сита SBA-15 [43]

2.3.6 Метод химического анализа (ХА)

Определение состава системы SILP (SILC) с помощью химического анализа позволяет по атомному составу исходной ИЖ легко определить ее истинное содержание в привитом материале [41, 43]. Ниже приведена таблица 2.3, взятая из работы [41], где сопоставлены результаты количественной оценки содержания привитой на МСМ-41 и SBA-15 имидазольной ИЖ.

Таблица 2.3. – Содержание привитой на мезопористые силикаты ИЖ (ммоль/г SiO₂), оцененное методами термогравиметрии (ТГ) и химического анализа (ХА) [41]

Образец	ТГ	ХА
ИЖ-МСМ-41	0,92	0,85
ИЖ-SBA-15	0,93	0,89

Как видно из приведенных данных, оба метода дают достаточно близкие количественные оценки содержания ИЖ.

2.3.7 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Применение метода ЯМР спектроскопии для определения физико-химических характеристик мезопористых силикатов затронуто в разделе 2.3.5. Что касается иммобилизованных систем, ЯМР на ядрах ¹³C и ²⁹Si позволяет подтвердить, что функциональные группы ИЖ и поверхности носителя действительно связаны ковалентно. Так, в работе [34] авторы приводят ЯМР-спектры молекулярного сита МСМ-41, поверхность которого была сначала функционализована 3-трихлорпропилтриэтоксисиланом. Последующая кватернизация адсорбированного три-н-гексилamina этими линкерными группами приводила к ковалентному связыванию катиона ИЖ с поверхностью носителя (рисунок 2.24).

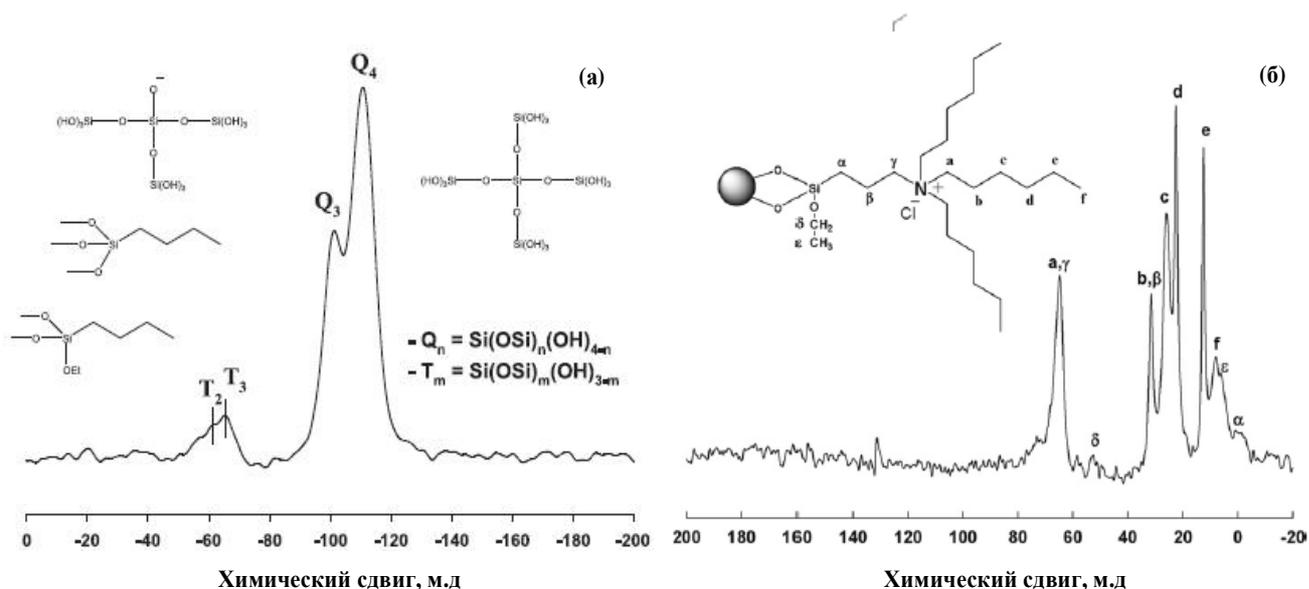


Рисунок 2.24 – ЯМР спектры ²⁹Si (а) и ¹³C (б) МСМ-41, функционализованного 3- трихлорпропилтриэтоксисиланом и с привитым хлоридом тригексиламмония [34]

На спектре ^{13}C ЯМР образца чётко видны сигналы, соответствующие атомам углерода в привитой ИЖ (рисунок 2.24б). Исследование образца методом твердотельного ЯМР на ядрах ^{29}Si (рисунок 2.24а) подтверждает тот факт, что функциональный фрагмент является частью силикатной «стенки» в структуре модифицированного МСМ-41.

В то же время сигналы в области минус 60-70 м.д. спектра ^{29}Si ЯМР (рисунок 2.24а) позволяют оценить среднее число линкерных «ножек», за которые ИЖ привязана к поверхности носителя. В среднем таких «ножек» две, как это показано на рисунке 2.24б.

2.4 Реакции гидрирования с участием катализаторов на основе ИЖ иммобилизованных на мезопористых силикатах

Восстановление ненасыщенных связей молекулярным водородом является одним из важнейших каталитических процессов применяемых как в тонком органическом синтезе, так в нефтехимии. В случае гомогенного гидрирования катализаторами процесса служат, как правило, комплексные соединения никеля, рутения, родия, иридия, палладия или платины. Гетерогенные катализаторы состоят из инертной подложки и какого-либо металла или нескольких металлов, перечисленных выше [103]. Работы по использованию ИЖ как среды для проведения гомогенного гидрирования нормальных и циклических алкенов были опубликованы середине 90-х годов [104 - 106].

В 2002 году авторами [107] с использованием SILC-технологии был получен гетерогенный катализатор на основе нанесенного на силикагель 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата и комплекса родия (рисунок 2.25) для гидрирования алкенов. Авторы отметили несомненное преимущество этой системы как над бифазной с участием ИЖ, так и над гомогенным процессом гидрирования с участием комплекса родия. В идентичных условиях эксперимента величина частоты оборотов реакции (TOF) для бифазной системы составила 4 мин^{-1} , а для процесса с участием катализатора с нанесенной ИЖ – 447 мин^{-1} . Немаловажным фактором, установленным авторами, является возможность использования SILC системы до 18 раз без заметной потери активности.

Несмотря на то, что катализаторы с иммобилизованными ИЖ на сегодняшний день активно используют в процессах гидрирования [106], число публикация по изучению свойств систем, где подложкой служат мезопористые силикаты, незначительно.

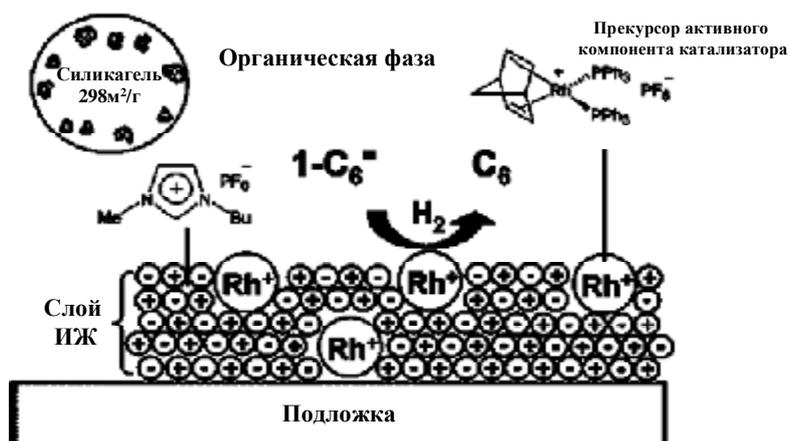


Рисунок 2.25 – Схематичное изображение катализатора на основе ИЖ, нанесенной на силикагель [107]

В работе [44] предложен способ получения катализатора гидрирования бензола (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Гидрирование бензола на катализаторе Ru/ИЖ-SBA-15 [44]

Цикл	Мол. % Ru. $\times 10^{-3}$	$^{\circ}\text{C}$	p_{H_2} , МПа	Время ⁽¹⁾ , ч	Выход ⁽²⁾ , %	ТОF, ч^{-1}
1	1,3	35	1,0	4	100	187
2	1,3	35	2,0	1,6	100	469
3	1,3	35	3,0	1,2	100	625
4	1,3	35	6,0	0,5	100	1500
5	1,3	20	1,0	8,8	100	85,3
6	1,3	20	2,0	5,6	100	1,34
7	1,3	20	3,0	2,8	100	268

⁽¹⁾ – время достижения 100%-ной конверсии субстрата, ч;

⁽²⁾ – выход циклогексана при 100%-ной конверсии субстрата, %

Оригинален метод стабилизации наночастиц рутения на поверхности модифицированного структурированного силиката SBA-15. Процедура приготовления этого катализатора (Ru/ИЖ-SBA-15) состояла в пропитке носителя смешанным раствором ИЖ (1,1,3,3-тетраметилгуанидиний (ТМГ) лактата) и хлорида рутения (III) с последующим восстановлением катализатора в токе водорода при 150 $^{\circ}\text{C}$ и прокаливанием при 220 $^{\circ}\text{C}$. По мнению авторов, пропитка SBA-15 раствором ИЖ сопровождается обменом протонов в Si-O-H группах носителя на катионы 1,1,3,3-ТМГ. Роль этих катионов сводится к стабилизации металлических частиц рутения, образующихся в ходе восстановления. Частицы металлического рутения размером 2-5 нм локализуются в порах SBA-15. После восстановления, в ходе термической

обработки при 220 °С, образующаяся в результате обмена молочная кислота и избыток 1,1,3,3-ТМГ лактата разлагаются, а катионы 1,1,3,3-ТМГ остаются в структуре SBA-15. Полученный катализатор проявил высокую активность в гидрировании бензола (таблица 2.4) и, по словам авторов, может быть эффективно использован в каталитических системах непрерывного действия.

Еще один способ стабилизации наночастиц металла среде ИЖ и использование этой системы в реакции гидрирования предложен авторами [108]. В отличие от метода, описанного в [44], в работе [108] описан метод получения катализатора, состоящий во введении ИЖ и наночастиц Rh непосредственно в процессе золь-гель синтеза самого силиката. Исследование этого катализатора в гидрировании децена-1 в статических условиях при 75 °С, давлении водорода 4 МПа показало, что активность этой каталитической системы (TOF = 54 мин⁻¹) превосходит эффективность промышленного катализатора 5%Pd/C, взятого в качестве образца сравнения (TOF = 31 мин⁻¹).

Влияние длины алкильного радикала на активность иммобилизованных на MCM-41 Pd-содержащих ИЖ установлено в работе [109]. Функционализированную ИЖ получали в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2.26. Следующей стадией приготовления катализатора было введение Pd-ИЖ в реакционную смесь для синтеза силиката MCM-41. Таким образом, были получены катализаторы с привитыми ИЖ, содержащие активный металлический компонент (рисунок 2.26).

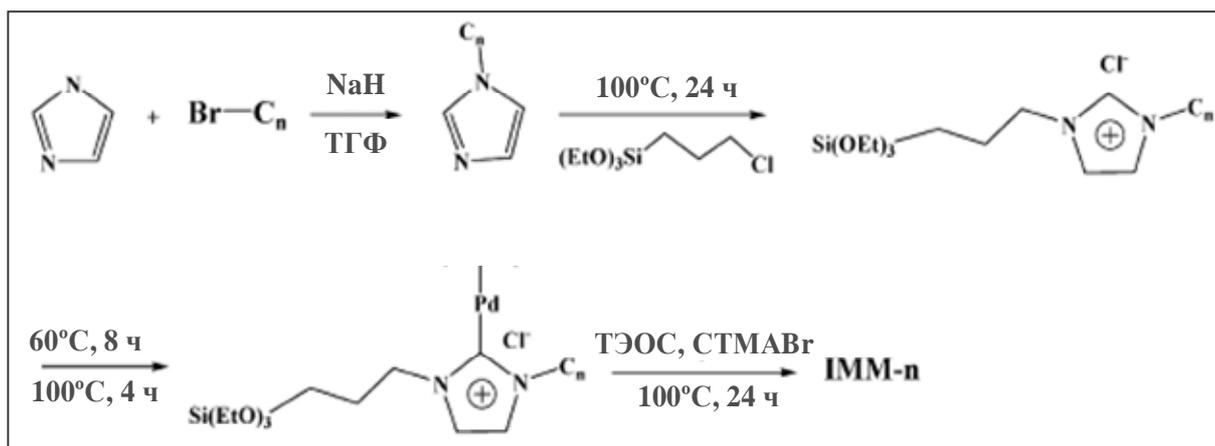


Рисунок 2.26 – Схема получения катализаторов на основе имидазольных ИЖ, иммобилизованных на мезопористый силикат [109] здесь ТГФ – тетрагидрофуран; ТЭОС – тетраэтилортосиликат; СТМАВr – бромид цетилтриметиламмония; C_n – углеводородные радикалы C₁, C₄, C₁₀, C₁₆; IMM_n – катализаторы с привитыми ИЖ и комплексами Pd

Результаты исследования этих катализаторов в гидрировании алкенов и аллилового спирта представлены в таблице 2.5; там же приведены данные для промышленного катализатора 5% Pd/C. Во всех экспериментах количество активного металла было строго постоянным и составляло 1×10^{-4} мол. % Pd, при этом за счет варьирования времени реакции достигалась 100%-ная конверсия субстрата.

Таблица 2.5 – Гидрирование непредельных соединений на образцах IMM_n и образце сравнения Pd/C (40 °С, 4 МПа) [110]

Катализатор	Субстрат	Время, мин	Конверсия, %	Селективность, %	ТОF, ч ⁻¹
IMM-1	Гексен-1	100	100	100	6000
Pd/C		50	100	100	12000
IMM-1	Циклогексен	140	100	100	4285
Pd/C		80	100	100	7500
IMM-1	Аллиловый спирт	35	100	80,0	17142
IMM-4		37	100	80,5	16216
IMM-10		40	100	84,1	15000
IMM-16		41	100	84,0	14634
Pd/C		40	100	74,0	15000

В гидрировании аллилового спирта селективность катализаторов IMM-n, как и величина ТОF, практически не зависит от длины алкильного радикала в привитой ИЖ, но первый показатель заметно выше, чем у промышленного катализатора Pd/C. Кроме того, авторы отмечают, что возможно 3-кратное использование иммобилизованных катализаторов без заметной потери активности.

В работе [110] было установлено, что катализаторы с тетрафторборатом 1-метил-3-(3-триэтоксилпропил)имидазолия, ковалентно привитым к поверхности аморфного SiO₂, а также мезопористых силикатов MCM-41, MCM-48 и SBA-15 с введенным в слой ионной жидкости RuCl₂(PPh₃)₂(S,S-1,2-дифенилэтилендиамином (RuL_x)), как это схематично изображено на рисунке 2.27, высоко эффективны в реакции гидрирования ацетофенона.

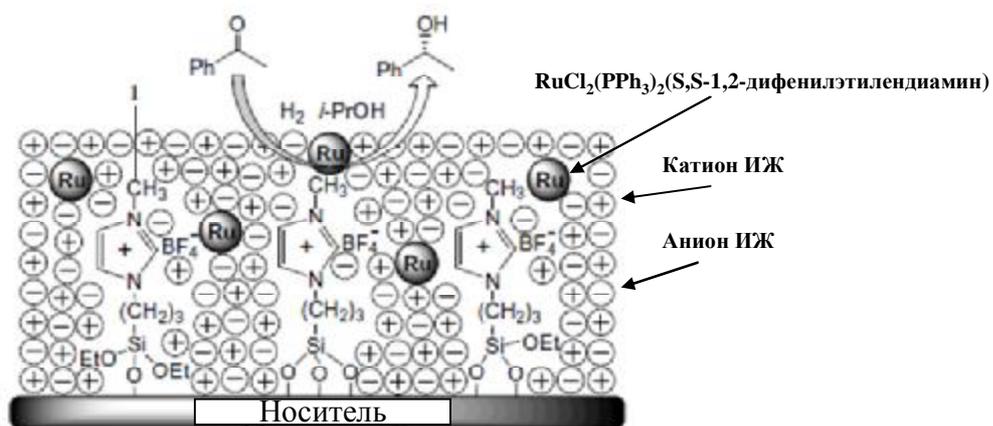


Рисунок 2.27 – Каталитическая система с привитой ИЖ в асимметрическом гидрировании ацетофенона [110]

Авторами также отмечена возможность легкой регенерации катализаторов с сохранением их первоначальной активности по меньшей мере в 2-х циклах (таблица 2.6). Это наиболее характерно для системы на основе аморфного SiO_2 , которая, по мнению авторов, в наименьшей степени подвержена дезактивации ввиду наибольшего объема пор носителя.

Таблица 2.6 – Гомогенное и гетерогенное асимметрическое гидрирование ацетофенона в присутствии индивидуального и иммобилизованного на различных носителях комплекса рутения ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 3 МПа, 10 ч) [110]

Цикл	RuL_x		MCM-48		MCM-41		SBA-15		SiO_2	
	Y, %	ee, %	Y, %	ee, %	Y, %	ee, %	Y, %	ee, %	Y, %	ee, %
1	>99	78	>99	78	>99	72	>99	72	>99	77
2	-	-	99	77	>99	72	>99	73	>99	76
3	-	-	96	79	97	71	>99	73	>99	75
4	-	-	92	76	90	72	84	67	>99	79
5	-	-	60	73	24	73	40	67	>99	76

Y – конверсия ацетофенона, %; ee – энантиомерный избыток, %

Влияние природы аниона ионной жидкости на активность Pd-содержащих катализаторов гидрирования коричневого альдегида было детально прослежено авторами [111]. На поверхность силикагеля прививали полученные имидазольные ИЖ с различными анионами и далее в их слой вводили ацетат палладия как активный компонент (рисунок 2.28).

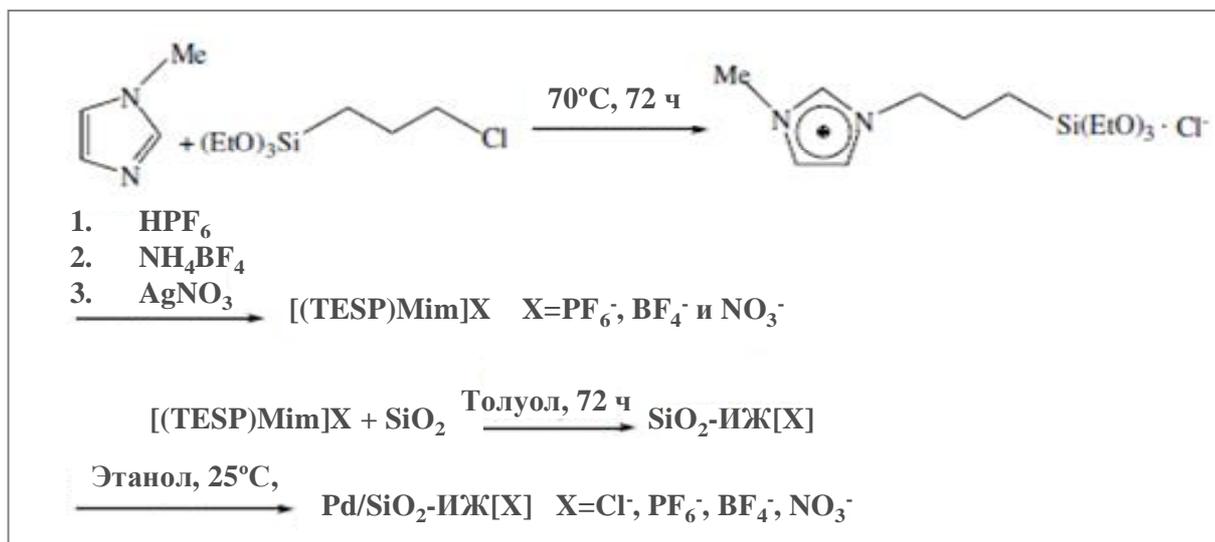


Рисунок 2.28– Схема получения катализаторов гидрирования коричного альдегида [111], где (TESP)Mim – триэтоксисилилпропил метилимидазолий, X-анионы ИЖ

В таблице 2.7 представлены результаты экспериментов, полученные на этих катализаторах.

Таблица 2.7 – Гидрирование коричного альдегида на Pd-содержащих катализаторах (80 °C, 5 МПа, 20 мин) [111]

Катализатор	TOF, ч ⁻¹
Pd/SiO ₂ -ИЖ[Cl]	270
Pd/SiO ₂ -ИЖ[PF ₆]	>14,000
Pd/SiO ₂ -ИЖ[BF ₄]	24,260
Pd/SiO ₂ -ИЖ[NO ₃]	>33,000
Pd/SiO ₂	22,200

Величина TOF убывает в ряду анионов ИЖ $[\text{PF}_6^-] > [\text{NO}_3^-] > [\text{BF}_4^-] > [\text{Cl}^-]$. Весьма высокую скорость реакции авторы связывают с большой площадью поверхности подложки – силикагеля, позволяющей субстрату и водороду контактировать с поверхностью наночастиц Pd. Помимо этого, катализатор, содержащий PF_6^- в качестве аниона ИЖ, показал стабильную работу в 9 циклах, с неизменным 100%-ным выходом гидрокоричного альдегида. В то же время «аномально» низкая в сравнении с другими образцами активность катализатора с хлорид-анионами иммобилизованной ИЖ, по мнению авторов, связана с образованием на поверхности подложки стабильного

силикатов MCM-41 и SBA-15, установить, как влияет способ нанесения ИЖ и ее количество на физико-химические свойства модифицированных таким путем силикатных носителей, а также на каталитические свойства полученных на их основе Pd-содержащих каталитических материалов в газофазной реакции гидрирования гексена-1.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристики исходных веществ и материалов

В работе были использованы реактивы и материалы, сведения о которых представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Используемые в работе реактивы и материалы

Назначение	Название	Квалификация	Производитель
Приготовление носителей	Тетраэтилортосиликат	98 %	Aldrich
	Бромид цетилтриметиламмония	99 %	"
	Блок-сополимер Pluronic P123		"
	Аммиак, 25%-ный раствор	ч.д.а.	Химреактив
	Этиловый спирт	ч.д.а.	"
	Соляная кислота, 36,6 мас. %	х.ч.	"
Модифицирование носителей ИЖ	1-Метилимидазол	99 %	Aldrich
	3-Хлорпропилтриметоксисилан	≥97 %	Merck
	1-Бромбутан	99 %	Aldrich
	Толуол	х.ч.	Комп.-реактив
	Этилацетат	х.ч.	"
	Дихлорметан	х.ч.	"
	Ацетонитрил	х.ч.	"
	Ацетон	х.ч.	"
	Аргон, газ	99,99 %	НИИ КМ
Приготовление катализаторов	хлорид палладия PdCl ₂	99 %	Aldrich
	Ацетат палладия Pd(CH ₃ COO) ₂	99 %	Acros
Каталитический эксперимент	Гексен-1	97 %	Aldrich
	Азот, газ	99,99 %	НИИ КМ
	Водород, газ	99,99 %	"

3.2 Методика приготовления катализаторов

3.2.1 Синтез ионных жидкостей

3.2.1.1 Синтез 1-метил-3-(γ-триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида

Функционализированную ионную жидкость (1-метил-3-(γ-триметоксисилилпропил)имидазолий хлорид) получали по методике, предложенной в работе [20]. В токе аргона в сухую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 12,3 г 1-метилимидазола, 29,8 г 3-хлорпропилтриметокси-силана и 32,8 г ацетонитрила. Далее реакционную смесь

кипятили при интенсивном перемешивании в течение 48 ч при 83 °С. После охлаждения до комнатной температуры полученный хлорид 1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)имидазола для удаления избытка исходных реагентов промывали на фильтре безводным этилацетатом до тех пор, пока в промывном растворителе ГХ-методом не обнаруживали исходных реагентов, и затем упаривали на роторном испарителе.

3.2.1.2 Синтез 1-бутил-3-метилимидазолий бромида

Ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий бромид получали по методике, адаптированной из работы [113]. В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и соединенную с камерой, содержащей аргон, помещали 16,4 г 1-метилимидазола, далее добавляли 50 мл осушенного ацетонитрила и, нагрев смесь до кипения, по каплям добавляли 32,9 г 1-бромбутана; полученную реакцию смесь кипятили еще 2 ч. Далее растворитель отгоняли на роторном испарителе при пониженном давлении, полученный остаток трижды промывали этилацетатом порциями по 30 мл; остатки летучих органических веществ удаляли нагревом под вакуумом. Отличие от литературной методики заключалось в использовании ацетонитрила как растворителя, что предотвращало перегрев реакционной смеси вследствие высокой экзотермичности реакции.

3.2.2 Получение мезопористых молекулярных сит

3.2.2.1 Получение сита MCM-41

Синтез носителя MCM-41 проводили по методике, описанной в [50]; реакционная смесь имела следующий состав: 1 SiO₂ : 0,30 CTMABr : 122,6 H₂O : 57,7 C₂H₅OH : 37,3 NH₃. 7,5 г темплата CTMABr растворяли небольшими порциями при 50 °С и постоянном перемешивании в смеси 150 мл воды и 180 г этилового спирта до образования прозрачного раствора. Затем добавляли 42,9 г 30%-го водного раствора NH₃ и перемешивали смесь в течение 30 мин. Далее по каплям добавляли 14,1 г ТЭОС и оставляли реакционную смесь при 50 °С и непрерывном перемешивании на 2 ч. Полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера с использованием фильтра «синяя лента», промывали горячей дистиллированной водой и затем высушивали при 100 °С в течение 12 ч. Для удаления темплата образец отжигали при температуре 550 °С в течение 6 ч.

3.2.2.2 Получение сита SBA-15

Носитель SBA-15 получали по методике, предложенной в [50] из реакционной смеси состава 1 SiO₂ : 5,87 HCl : 194 H₂O : 0,017 P123. 4 г темплата P123 растворяли в смеси 130 мл дистиллированной воды и 20 мл концентрированной соляной кислоты при постоянном перемешивании и нагревании до 50 °С. После образования прозрачного раствора смесь оставляли при перемешивании и слабом нагреве на 12 ч. Далее медленно (1 капля в секунду) прибавляли 9,14 мл ТЭОС и полученную смесь выдерживали при перемешивании и 50 °С в течение 24 ч, затем смесь переносили в автоклав и проводили гидротермальную обработку при температуре 100 °С в течение 24 ч. Далее полученный продукт отфильтровывали от маточного раствора на воронке Бюхнера с использованием фильтра «синяя лента», промывали большим количеством горячей дистиллированной воды и высушивали при 100 °С в течение 12 ч. Для удаления темплата воздушно-сухой образец прокаливали при 550 °С в течение 6 ч.

3.2.3 Иммобилизация ионных жидкостей на мезопористых ситах

Перед модифицированием методами пропитки и прививки ионной жидкости воздушно-сухие мезопористые носители MCM-41 и SBA-15, полученные по описанным выше методикам, прессовали, измельчали и отбирали фракцию 0,25-0,5 мм, которую вакуумировали при давлении 10⁻³ Па и температуре 100 °С.

3.2.3.1 Ковалентная прививка ионной жидкости на сита MCM-41 и SBA-15

Прививку ИЖ на поверхность носителей MCM-41 и SBA-15 проводили по методике, приведенной в [21]. В сухую 3-горлую колбу, снабженную обратным холодильником помещали 2 г носителя, толуол как растворитель и далее в токе аргона прибавляли различное количество хлорида 1-метил-3-(γ-триметокси-силилпропил)имидазолия: 0,4, 0,7, 1,0 или 2,0 г. Эти порции модификатора подбирали таким образом, чтобы образцы носителя номинально содержали 17, 26, 33 или 50 мас. % ИЖ, соответственно. Реакционную смесь кипятили при интенсивном перемешивании в течение 48 ч при 110 °С. Затем полученный материал в атмосфере аргона переносили в аппарат Сокслета и избыток ионной жидкости экстрагировали дихлорметаном в течение 48 ч.

3.2.3.2 Пропитка MCM-41 и SBA-15 ионной жидкостью

Пропитку носителей MCM-41 и SBA-15 ионной жидкостью проводили по следующей методике. Навеску бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (0.4, 0.7, 1.0 или 2.0 г) растворяли в осушенном ацетоне и полученный раствор в два приема наносили на 2 г носителя MCM-41 или SBA-15. После каждого нанесения образец выдерживали при 25 °С в течение 24 ч, а затем при 60 °С в течение 12 ч. Воздушно-сухие образцы модифицированных носителей, полученные таким путем, номинально содержали 17, 26, 33 или 50 мас. % ИЖ.

3.2.4 Введение Pd в модифицированный носитель SBA-15

3.2.4.1 Введение Pd в сито SBA-15 с привитой ИЖ

Хлорид палладия вводили в слой привитой ИЖ по методике, приведенной в работе [21]. В 3-горлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, термометром и вводом для газа, помещали навеску образца с привитой ионной жидкостью, 50 мл ацетонитрила как растворителя и навеску хлорида палладия, взятую в соответствии с количеством привитой ИЖ в образце. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в токе аргона при интенсивном перемешивании течение 24 ч и затем профильтровывали. Непрореагировавший PdCl₂ экстрагировали в аппарате Сокслета ацетоном в течение 48 ч. Полученный образец сушили при давлении ~ 1 кПа.

3.2.4.2 Введение Pd в сито SBA-15 с адсорбированной ИЖ

Расчетное количество ацетата палладия Pd(CH₃COO)₂, соответствующее мольному отношению Pd/ИЖ=0,5, растворяли в ацетоне. Полученный раствор наносили методом т.н. «пропитки по влагоемкости» в два этапа; после каждого этапа образец выдерживали в закрытой чашке Петри при 25 °С в течение 24 ч, а затем при 60 °С в течение 12 ч.

3.2.4.3 Получение образца сравнения

Образец сравнения, содержащий 5 мас. % Pd, нанесенного на SBA-15, был приготовлен следующим образом: на предварительно прокаленный носитель методом «пропитки по влагоемкости» наносили раствор ацетата палладия в ацетоне. Нанесение

проводили в два этапа, после каждого из этапов образец выдерживали в закрытой чашке Петри при 25 °С в течение 12 ч, а затем при 60 °С в течение 12 ч.

3.2.5. Обозначение образцов

В работе использованы обозначения образцов, которые отражают:

- тип носителя – МСМ-41 или SBA-15;
- способ введения ИЖ: I – ковалентное связывание, II – пропитка;
- количество ИЖ в образце и количество Pd.

Таким образом, обозначение «I-12-МСМ» соответствует носителю МСМ-41 с 12 мас. % привитой ИЖ. Обозначение «II-Pd(5,0)-33-SBA» соответствует катализатору на основе полученного пропиткой сита SBA-15, содержит 33 мас. % ИЖ и 5,0 мас. % Pd к массе катализатора.

3.3 Методика физико-химического анализа

3.3.1 Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРРИ)

Рентгенофазовый анализ в области малых углов рассеяния проводили на дифрактометре Дрон-3 в области углов $2\theta = 1-8^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ в отфильтрованном $\text{CuK}\alpha$ излучении.

3.3.2 Химический анализ

Элементный анализ образцов на содержание С, Н и N проводили на CHNS-анализаторе Flash EA 1112 фирмы Thermo. Навеску в оловянном тигле сжигали в импульсе чистого кислорода в печи элементного анализатора при 900 °С. Все продукты, образовавшиеся при сгорании материала, определяли ГХ-методом. Обработку результатов анализа проводили с помощью пакета программ EA 1112 фирмы Thermo.

Содержание палладия в образцах катализаторов проводили на аналитическом лабораторном комплексе НИИМС имени А.В. Бочвара. Прибор включал генератор УВЧ ХРОМОТРОН-1, спектрофотометр ДФФ-1 с приставкой ФЭП. Навеску образца обрабатывали горячей смесью концентрированных азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот. Затем раствор упаривали и остаток растворяли в HCl. После двукратного повторения этих процедур полученный раствор вводили в анализатор и определяли содержание палладия, которое находили с точностью ± 3 отн. %.

3.3.3 Спектроскопия ЯМР

ЯМР-спектры ^{13}C и ^1H регистрировали на приборе Bruker Avance 400 (400 МГц, 25 °С, относительно сигналов остаточных протонов растворителя).

3.3.4 Дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ

Данные ДСК-ТГ для синтезированных образцов получали дериватографе SDT Q600 TA Instruments. Навеску воздушно-сухого образца массой 20-50 мг помещали в корундовый тигель, который устанавливали на высокоточные весы внутри нагреваемой камеры. Кривые ДСК-ТГ регистрировали в токе осушенного воздуха при линейном подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин в диапазоне 25-1000°С. Запись и обработку кривых вели при помощи программного комплекса Universal Analysis.

3.3.5 Низкотемпературная адсорбция азота

Адсорбционные измерения при температуре жидкого азота 77 К проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2000N фирмы Micromeritics. Перед измерением исходные образцы носителей вакуумировали при 350 °С и давлении 10^{-3} Па в течение 6 ч. Образцы, модифицированные ионной жидкостью, вакуумировали при 110 °С. Запись и обработку изотерм проводили при помощи программного обеспечения прибора.

3.3.6 Спектроскопия ИК

ИК-спектры мезопористых носителей регистрировали в диапазоне 400-4000 cm^{-1} на Фурье-спектрометре Protege 460 E.S.P фирмы Nicolet. Образцы исследовали в виде спрессованных с KBr таблеток диаметром 5 мм. Запись и обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью пакета программ OMNIC E.S.P. Nicolet.

3.3.7 Микроскопия СЭМ и ПЭМ

Морфологию частиц исходных и модифицированных силикатов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе CAMSCAN фирмы CamScan Electron Optics Ltd. Перед съемкой порошкообразные образцы закрепляли на специальных медных подложках и в вакуумной камере на поверхность образцов наносили слой золото-иридиевого сплава. Изображение регистрировали во вторичных отраженных электронах.

Размер частиц восстановленного палладия оценивали по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученных на электронном микроскопе LEO912 AB фирмы OMEGA. Образец растирали, после чего микрочастицы размером до 0,5 мкм наносили на сетку с диаметром медной проволоки 3 мм, которые помещали в микроскоп.

3.3.8 Расчет толщины стенки пор силикатов

Для расчета толщины стенки пор мезопористых силикатов использовали метод [114], применяя данные МУРРИ, а также текстурные характеристики материалов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота.

Отношение объема гексагональных пор к общему объему материала (ϵ) определяется по формуле:

$$e = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{4r^2_{\text{гекс}}}{a^2}, \quad (1)$$

где $r_{\text{гекс}}$ – внутренний радиус поры, a – параметр элементарной ячейки (рисунок 3.1)

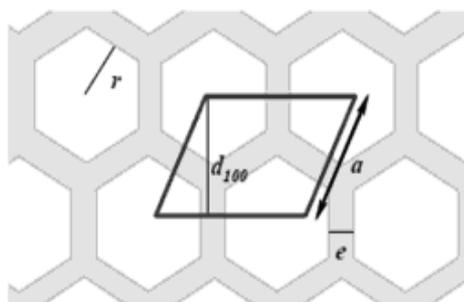


Рисунок 3.1 – Схематичное изображение пористой структуры сит MCM-41 и SBA-15

Модель адсорбции азота обычно рассматривают для цилиндрических пор, поэтому определяют эквивалентный диаметр, т.е. диаметр цилиндрической поры, площадь поперечного сечения которой равна площади поперечного сечения гексагональной поры. Эквивалентный диаметр связан с внутренним радиусом гексагональной поры соотношением: $D = 2,10r_{\text{гекс}}$. Тогда диаметр поры материала будет определяться уравнением:

$$D = 1,05a\sqrt{e}. \quad (2)$$

Для расчета значения ϵ используют объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$), полученный экспериментально из изотермы адсорбции азота. Плотность стенок между порами

$\rho(\text{SiO}_2)$ предполагается равной плотности аморфного SiO_2 – $2,2 \text{ г/см}^3$. Учитывая это, диаметр поры вычисляют по уравнению:

$$D = 1,05a \sqrt{\frac{V_{\text{мезо}}}{V_{\text{мезо}} + 1/r_{\text{SiO}_2}}} \quad (3)$$

Среднюю толщину стенок пор (рисунок 3.1) в геометрическом методе рассчитывают как

$$e = a - 0,95D, \quad (4)$$

где коэффициент 0,95 является поправкой на гексагональную форму поры.

3.4 Методика проведения каталитического эксперимента

3.4.1 Каталитическая установка

Гидрирование гексена-1 проводили в проточной каталитической установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 3.2.

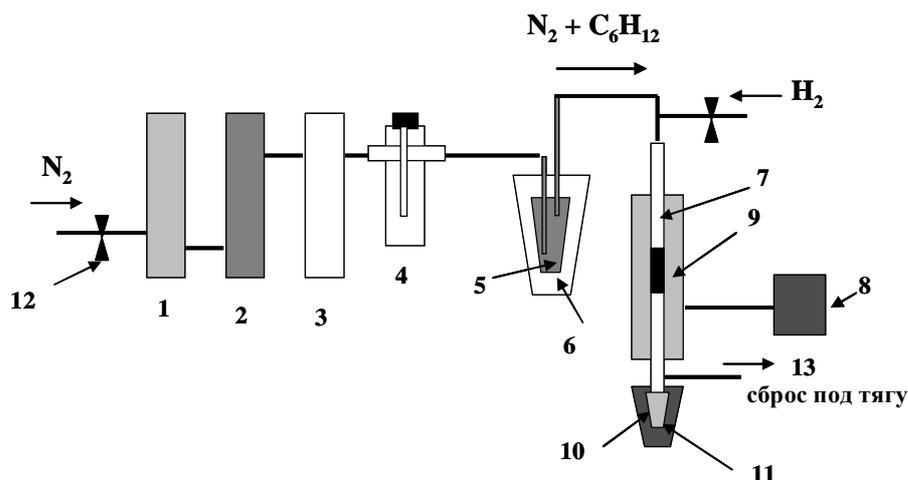


Рисунок 3.2 – Схема каталитической установки: 1 – осушительная колонка с CaCl_2 ; 2 – колонка с активированным углем; 3 – колонка с молекулярным ситом 3А; 4 – реометр; 5 – барботер с гексеном-1; 6 – сосуд Дьюара со льдом; 7 – реактор; 8 – регулятор температуры; 9 – трубочатая печь; 10 – приемник; 11 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 12 – вентиль тонкой регулировки

Принцип работы состоял в следующем: поток азота со скоростью 60 мл/мин проходил через содержащий исходный гексен-1 барботер, помещенный в сосуд Дьюара со льдом. При этом мольная скорость подачи гексена-1 составляла $0,2 \text{ ммоль/мин}$, что соответствует массовой скорости $1,0 \text{ г/ч}$. Поток смеси гексена-1 и азота далее смешивался с потоком водорода, подаваемым в таком соотношении, чтобы содержание субстрата и водорода соответствовало либо стехиометрии реакции гидрирования

олефина, либо в избыточном количестве. Смесь поступала в реактор, где находился катализатор, а на выходе из него непрореагировавший гексен-1 и продукты его превращения собирались в приемнике, погруженном в сосуд Дьюара с жидким азотом.

Состав продуктов реакции определяли хроматографически, периодически отбирая жидкие пробы из приемника после его разморозки.

3.4.2 Порядок проведения эксперимента

Превращение гексена-1 изучали при температуре 25-150 °С и давлении 0,1 МПа. Величину навески катализатора определяли таким образом, чтобы содержание Pd в ней в пределах серии экспериментов было постоянным и состояло 5×10^{-4} г (если не оговорено иначе). Навеску катализатора помещали в вертикально расположенный реактор между слоями измельченного кварца.

Перед проведением эксперимента загруженный в реактор катализатор восстанавливали в токе водорода (20 мл/мин) при 70 °С в течение 2 ч. Затем устанавливали начальную температуру 25 °С, начинали подачу смеси углеводорода, азота и водорода и после установления стационарного режима потока отбирали пробу продуктов реакции на анализ; далее поднимали температуру реактора на несколько градусов и после выхода на режим вновь проводили анализ продуктов. В таком ступенчатом режиме проходили весь интервал температур от начальной до конечной.

Холостой эксперимент с реактором, содержащим только кварц, показал, что выбранном интервале температур гексен-1 не претерпевает каких-либо превращений.

3.4.3 Анализ продуктов реакции и обработка экспериментальных данных

Продукты реакции анализировали на газовых хроматографах Кристалл-2000М (капиллярная колонка 30 м × 0,22 мм с фазой SE-30), и CHROM-5 (капиллярная колонка 50 м × 0,32 мм PLOT-Al₂O₃/KCl) с пламенно-ионизационным детектором. Концентрацию компонента в пробе определяли методом внутренней нормализации:

$$C_i = \frac{s_i \times f_i}{\sum_i (s_i \times f_i)} \times 100\% \quad (i=1 \div n), \quad (5)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в пробе, мас. %.; s_i и f_i – площадь пика и массовый поправочный коэффициент i -го компонента пробы. Степень превращения гексена-1 (Y , %) рассчитывали как:

$$Y = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100, \quad (6)$$

где m_0 – исходная масса гексена-1, m_i – масса гексена-1 в продуктах реакции.

Выход продукта (B , %) определяли как:

$$B_i = Y \times \omega_i, \quad (7)$$

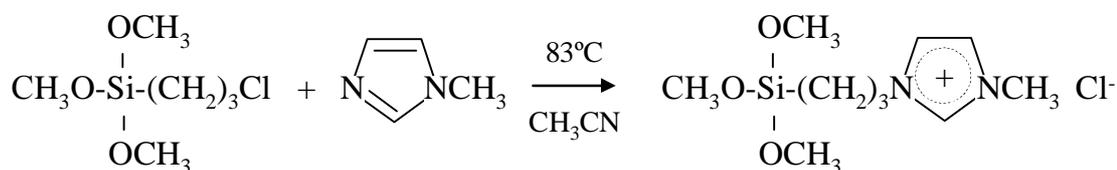
где ω_i – доля i -го компонента в продуктах реакции.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1 Характеристики синтезированных имидазольных ионных жидкостей

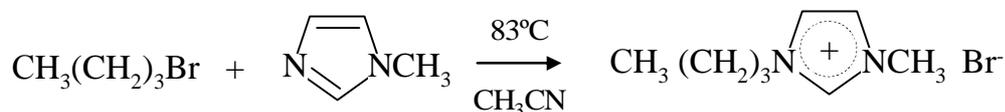
Одной из целей работы было сопоставление свойств каталитических систем с иммобилизованными различными способами ионными жидкостями – прививкой и физической адсорбцией. Именно способ иммобилизации определял тип, строение и состав ИЖ, используемых для модифицирования носителей.

Для осуществления первого способа модифицирования в составе ИЖ необходимо присутствие функциональных групп, обеспечивающих прочное ковалентное связывание с поверхностью носителя. В этом случае синтез ионной жидкости (1-метил-3-(γ-триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида), которую затем прививали к поверхности носителей, заключался в функционализации катиона. Его осуществляли путем кватернизации 1-метилимидазола алкилирующим агентом 3-хлорпропилтриметокси-силаном по реакции:



Таким образом, в 1-метилимидазол вводятся якорные группы, через которые возможна прививка ИЖ к поверхности силикатного носителя.

Для модифицирования носителей более простым методом физической адсорбции синтез ИЖ (1-бутил-3-метилимидазолий бромид) проводили по реакции:



Таким образом, были получены две ИЖ с близким размером и строением молекул, но отличающихся отсутствием или наличием функциональных групп, через которые возможно ковалентное химическое связывание с поверхностью носителя.

В таблице 4.1 приведены данные элементного анализа синтезированных ИЖ и теоретически рассчитанное содержание азота, углерода и водорода в составе соединений.

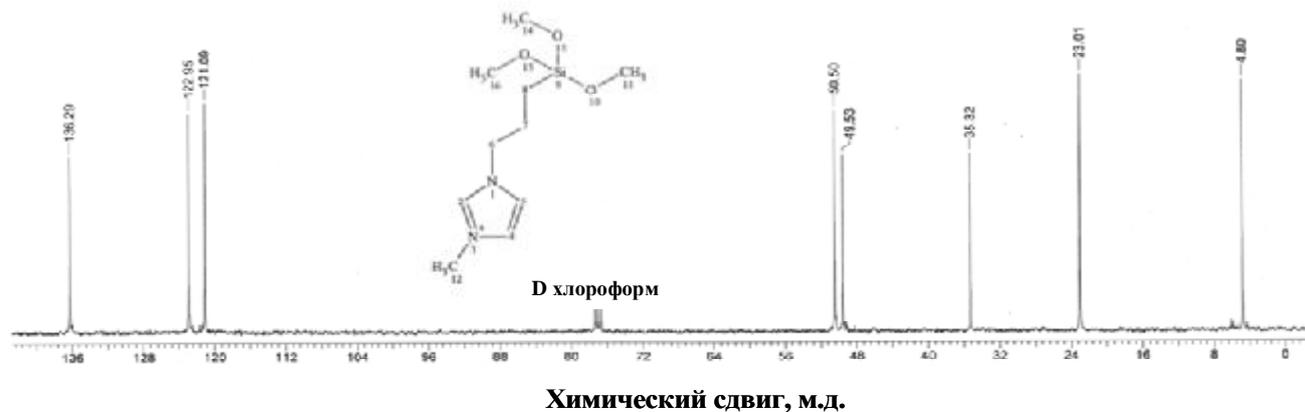
Таблица 4.1 – Содержание азота, углерода и водорода в ИЖ

Ионная жидкость	Содержание элементов, мас. %					
	N		C		H	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)-имидазолий хлорид	9,98	9,85	42,8	41,5	7,49	7,55
1-бутил-3-метилимидазолий бромид	12,8	12,2	43,8	43,2	6,85	6,88

Незначительное отклонение экспериментально полученной величины от теоретически рассчитанного значения подтверждает, что строение синтезированных ионных жидкостей соответствует структурам, получаемым по приведенным выше реакциям.

Строение полученной функционализированной ИЖ 1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида более детально было подтверждено при помощи метода спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C и ^1H .

В спектре ^{13}C ЯМР присутствуют восемь характерных сигналов (рисунок 4.1), положение и отнесение которых представлены в таблице 4.2.

Рисунок 4.1 – Спектр ^{13}C ЯМР функционализированной ИЖТаблица 4.2 – Отнесение сигналов в спектре ^{13}C ЯМР функционализированной ИЖ

Положение сигнала, м.д.	Отнесение сигнала
4,8	атом углерода пропильного фрагмента, связанный с атомом кремния
23	второй атом углерода пропильной группы функционального фрагмента ИЖ
35,3	атомы углерода трех метоксильных групп, связанных с атомом кремния

Продолжение таблицы 4.2

Положение сигнала, м.д.	Отнесение сигнала
49,5	атом углерода пропильного фрагмента, связанный с атомом азота имидазольного кольца
50,5	атом углерода CH ₃ - группы, связанной с атомом азота
121-123, два сигнала	два связанных между собой атома углерода имидазольного фрагмента
136,3	атом углерода, связанный с двумя атомами азота в имидазольном фрагменте

Спектр ¹H ЯМР функционализированной ИЖ представлен на рисунке 4.2, отнесение сигналов приведено в таблице 4.3.

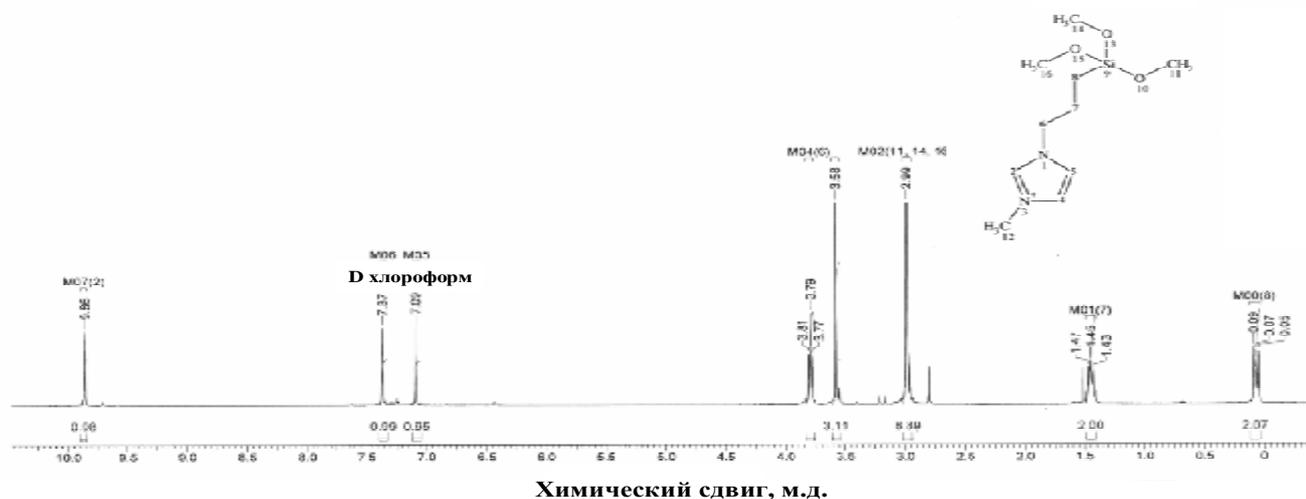


Рисунок 4.2 – Спектр ¹H ЯМР функционализированной ИЖ

Таблица 4.3 – Соответствие сигналов на спектре ¹H ЯМР функционализированной ИЖ

Положение сигнала, м.д.	Отнесение сигнала
0,07 (триплет)	два протона пропильного фрагмента, расположенные вблизи атома кремния функционального фрагмента катиона ИЖ
1,45 (мультиплет)	протоны второго атома углерода пропильной группы
2,99	протоны метоксильных групп
3,58	протоны метильной группы, связанной с атомом азота имидазольного кольца
3,77-3,81 (мультиплет)	протоны третьего атома углерода пропильного фрагмента, при атоме азота
7,09 и 7,37 (дублет)	протоны связанных между собой атомов углерода в имидазольном фрагменте
9,86	протон, связанный с атомом углерода, расположенным между двумя атомами азота имидазольного фрагмента

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными по расшифровке ЯМР спектров 1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида [20].

4.2 Характеристики мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15

Как было показано в литературном обзоре, мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15 наиболее перспективны для иммобилизации ионных жидкостей. Синтез этих носителей был осуществлен с использованием оригинальных методик, изложенных в [50]. Соответствие полученных в настоящей работе силикатных материалов описанным в литературе аналогам оценивали на основании совокупности данных, полученных с помощью комплекса таких методов, как РФА и МУРРИ, низкотемпературная адсорбция азота, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия и ТГ-анализ.

Данные РФА для мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15 показывают отсутствие рефлексов в области $2\theta = 10-50^\circ$, что вполне однозначно говорит о рентгеноаморфном характере материала, образующего стенки силикатных пор и свидетельствует об отсутствии ближнего порядка в структуре. Согласно данным МУРРИ (рисунок 4.3), в малоугловой области присутствуют рефлексы с индексами hkl 100 и 110, что, в соответствии с литературными данными, связано с наличием в этих силикатах дальнего порядка систем гексагонально упорядоченных мезопор [50].

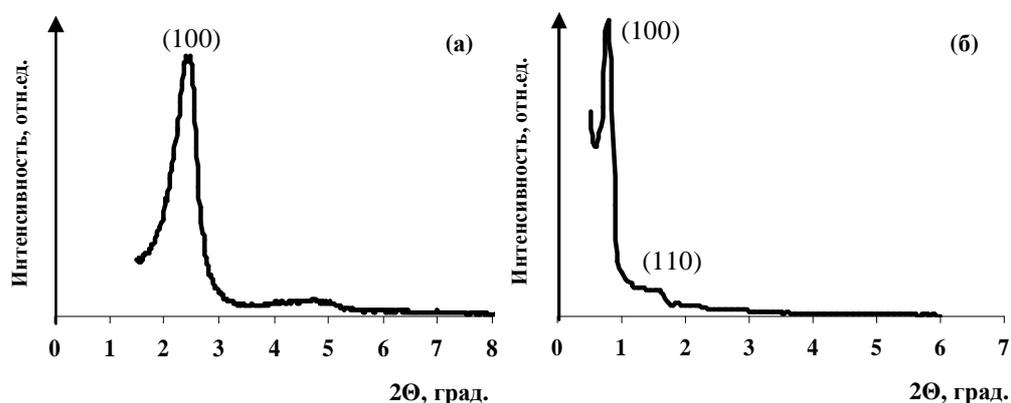


Рисунок 4.3 – Рентгенодифрактограммы синтезированных MCM-41(а) и SBA-15(б)

Характеристики пористой структуры синтезированных мезопористых силикатов определяли на основании расчетов из изотерм низкотемпературной адсорбции азота

(рисунок 4.4а, таблица 4.4). Вид изотерм (рисунок 4.4) позволяет отнести их к IV типу изотерм по классификации ИЮПАК, соответствующему мезопористым материалам. Скачки на изотермах около $p/p_0 \sim 0,25$ и $0,8$ указывают на наличие пор с диаметром 2,3 и 10 нм для MCM-41 и SBA-15 соответственно, что подтверждается кривыми распределения пор (рисунок 4.4б). Величины поверхности и объема пор синтезированных силикатов (таблица 4.4) указывают на высокое качество материалов. Согласно расчету изотермы, в мезопористом силикате SBA-15 присутствует некоторое количество микропор, обусловленное микропористой природой стенок мезопор. Факт, что толщина стенок мезопор SBA-15 в три раза превышает толщину стенок мезопор у MCM-41 (таблица 4.4), так же соответствует литературным данным [115].

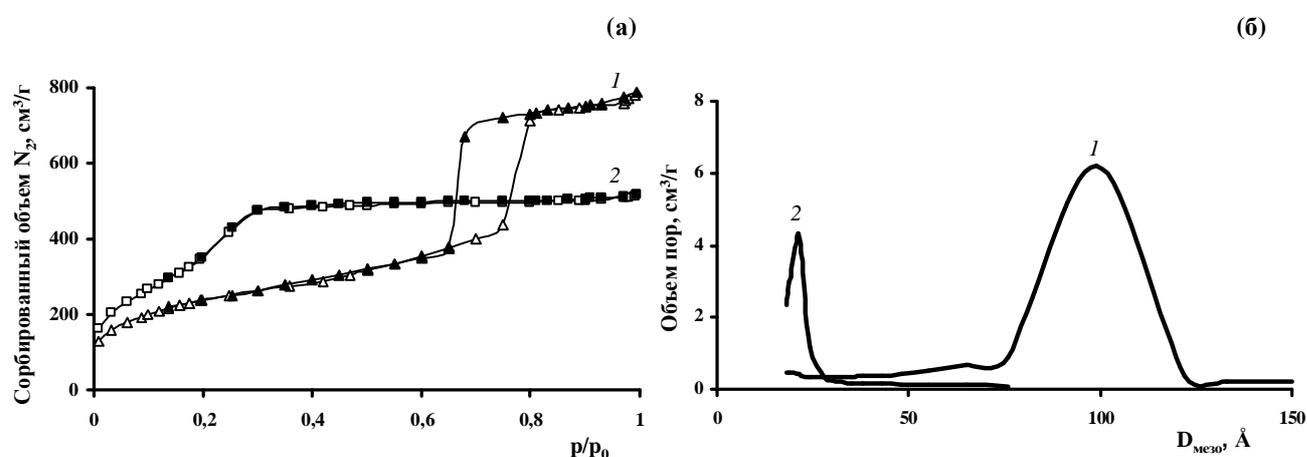


Рисунок 4.4 – Изотермы адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) сит SBA-15 (1) и MCM-41 (2), полученных в работе

Таблица 4.4 – Характеристики текстуры образцов MCM-41 и SBA-15

Образец	S, м ² /г	S _{микро} , м ² /г	V, см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	D _{мезо} , нм	d, нм	e, нм
MCM-41	1300	-	0,78	-	2,3	3,3	0,8
SBA-15	860	120	1,18	0,04	10,0	11,2	2,4

S – удельная поверхность, S_{микро} – поверхность микропор, V – объем пор, V_{микро} – объем микропор, D_{мезо} – диаметр мезопор, d – межплоскостное расстояние, e – толщина стенки мезопор

Микрофотографии СЭМ мезопористых силикатов приведены на рисунке 4.5. Ясно видно, что частицы синтезированного силиката MCM-41 имеют форму сфер со средним размером около 0,8 мкм (рисунок 4.5а). Анализ ПЭМ-изображений образца

показывает, что пористая структура MCM-41 образована системой мезопор, направленных от поверхности сферы к ее центру (рисунок 4.5б). Сито SBA-15 образовано цилиндрическими фрагментами размером около 1 мкм, объединенными в одномерную волокнообразную структуру (рисунок 4.5в). Микрофотографии ПЭМ сита SBA-15 (рисунок 4.5г) подтвердили наличие системы одинаковых по размеру гексагонально упакованных пор.

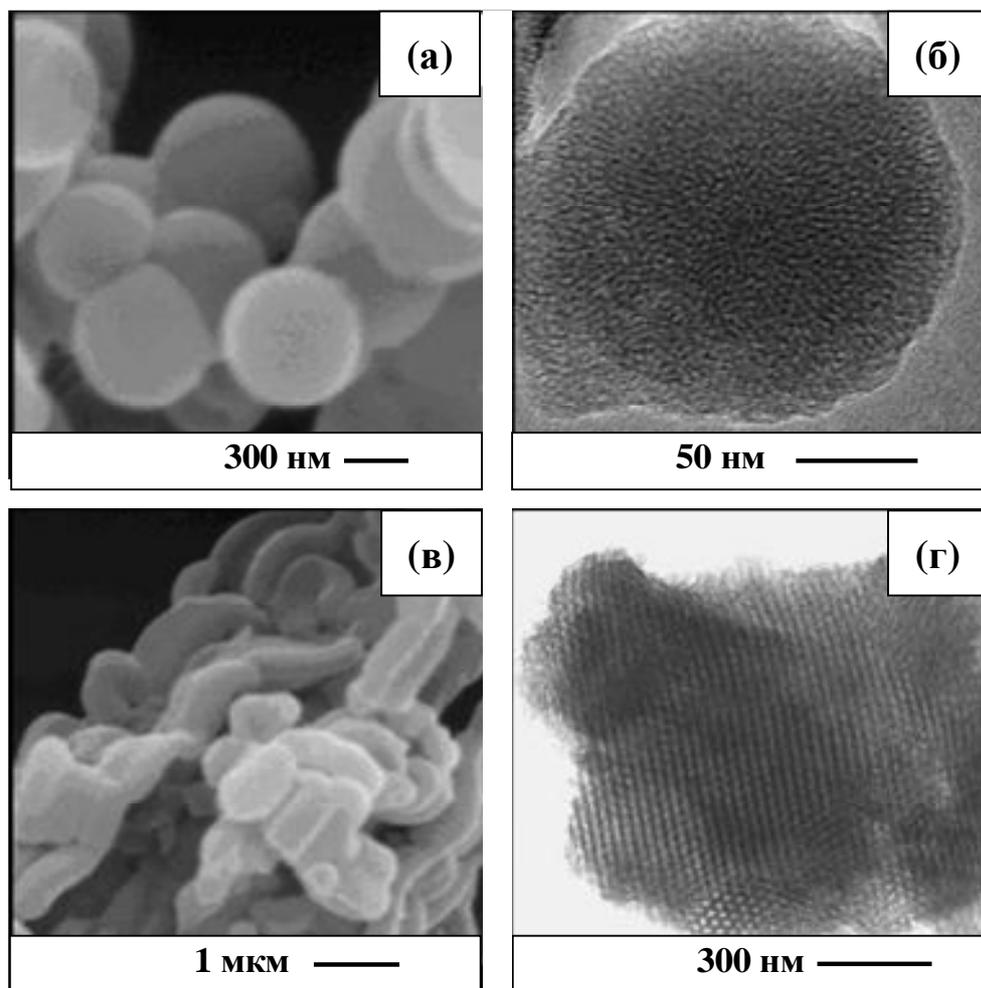


Рисунок 4.5 – Микрофотографии СЭМ и ПЭМ образцов MCM-41 (а, б) и SBA-15 (в, г)

На рисунке 4.6 представлены ИК-спектры синтезированных образцов MCM-41 и SBA-15. Характер спектров идентичен: в них присутствуют четыре основные полосы поглощения около 1220, 1100, 800 и 450-470 см^{-1} . Они соответствуют асимметричным (1220 и 1095 см^{-1}) и симметричным (800 см^{-1}) колебаниям Si-O-Si каркаса, а также деформационным колебаниям $\text{SiO}_{4/2}$ тетраэдров (450-470 см^{-1}). Также в спектрах присутствует полоса 960 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям SiOH в так

называемых «гнездах» – структурных дефектах, включающих от одной до четырех ОН-групп.

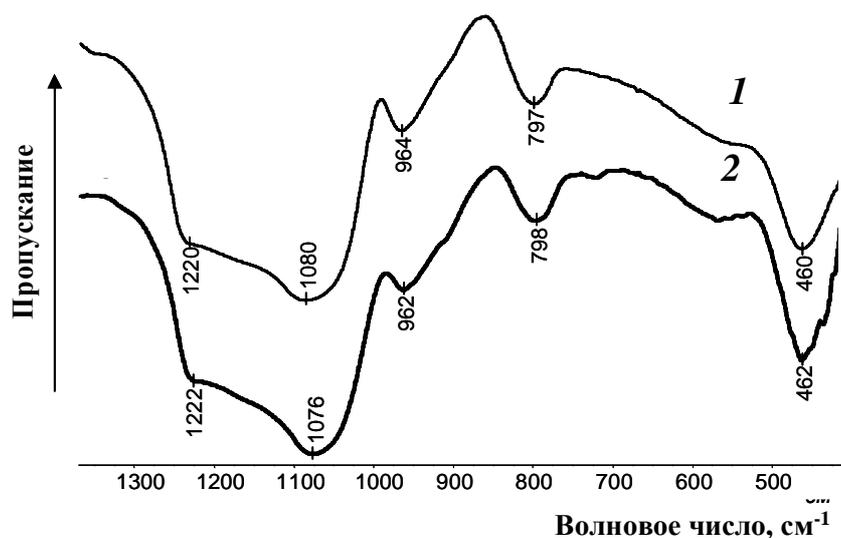


Рисунок 4.6 – ИК-спектры мезопористых силикатов MCM-41(1) и SBA-15 (2)

Поскольку в основе ковалентного связывания ИЖ лежит реакция химического взаимодействия поверхностных гидроксильных групп носителя с метоксильными группами функционализированной ИЖ, то концентрация поверхностных гидроксильных групп является одной из важнейших характеристик носителя. Согласно литературным данным, концентрация ОН-групп в силикатах может быть определена с использованием нескольких методов – дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{29}Si . Концентрация ОН-групп в значительной степени зависит от условий синтеза и режимов детемплатирования и составляет, по данным разных научных групп, $0,8\text{--}3,0 \text{ нм}^{-2}$ и $3,0\text{--}7,0 \text{ нм}^{-2}$ для MCM-41 и SBA-15, соответственно [101, 116, 117]. В данной работе концентрацию ОН-групп в мезопористых силикатах, предварительно отожженных при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, оценивали по методике, изложенной в [116]. При расчетах использовали данные ТГ-анализа, а именно потерю массы образцами в интервале температур $200\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, составивших для образцов MCM-41 и SBA-15 2,12 и 3,95 мас. %, соответственно, а также величины удельной поверхности синтезированных силикатов.

Таким образом, концентрация $S_{\text{ОН}}$ составила 1,1 и $3,1 \text{ нм}^{-2}$ для образцов MCM-41 и SBA-15 соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными.

4.3 Состав и текстура материалов с иммобилизованными ионными жидкостями [118]

Как было указано выше, модифицирование синтезированных носителей MCM-41 и SBA-15 ионными жидкостями осуществляли с использованием двух способов: прививки, основанной на ковалентном взаимодействии якорных метоксисилановых группировок 1-метил-3-(γ -триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида с поверхностными силанольными группами мезопористых силикатов (способ **I**, привитые образцы), и пропитки, основанной на физической адсорбции 1-бутил-3-метилимидазолия бромида на носителе (способ **II**, нанесенные образцы).

Таким образом, было получено четыре серии образцов – I-MCM, II-MCM, I-SBA и II-SBA. При приготовлении образцов каждой серии изменяли количество ИЖ, взятое для модифицирования, при этом массовое отношение ИЖ/носитель составляло 0,20:1, 0,35:1, 0,50:1 и 1:1 (таблица 4.5). При условии полного нанесения ИЖ на носитель расчетное содержание ИЖ в модифицированных материалах каждой серии, как указано выше, составляло 17, 26, 33 и 50 мас. %

4.3.1 Состав мезопористых силикатов, модифицированных прививкой ИЖ

Для определения состава синтезированных образцов серий I-MCM и I-SBA были использованы методы ТГ-ДСК и CHNS-элементного анализов.

Результаты ТГ-ДСК дали возможность определить как количественное содержание ИЖ в образцах, так и качественно оценить состояние ИЖ в полученных материалах. Кривые ТГ и ДСК регистрировали при нагреве образцов от 20 до 800 °С. Общий вид кривых ТГ-ДСК для всех образцов серий I-MCM и I-SBA, представленный на рисунке 4.7, был идентичен и не зависел ни от типа носителя, ни от количества ИЖ в образце.

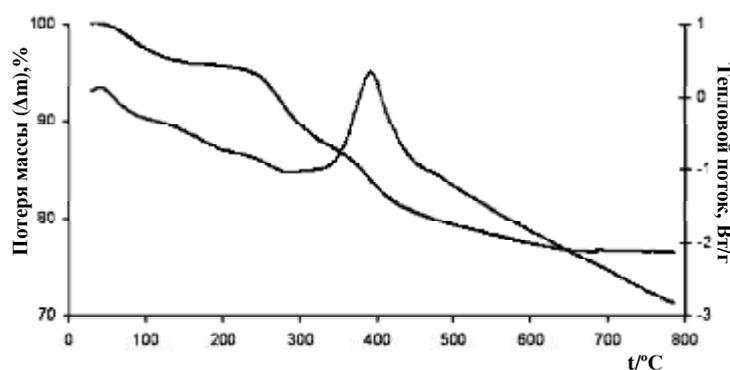


Рисунок 4.7 – Типичные кривые ТГ-ДСК для систем с привитой ИЖ

Информацию о состоянии ИЖ в образце можно получить, анализируя ход кривых ТГ и ДСК, приведенных на рисунке 4.7. Видно, что при нагреве от 20 до 800 °С потеря массы образцами с привитой ИЖ происходила поэтапно. Первый этап (20-200 °С) сопровождался незначительным эндоэффектом и связан с удалением адсорбированной воды. Вторым этапом (200-600 °С), скорее всего, связан с деструкцией привитой ИЖ. Ступеньки на кривой ТГ в этом интервале температур указывают на то, что процесс термоокислительной деструкции иммобилизованной ИЖ является многостадийным. Так, потеря массы в интервале 200-350 °С сопровождается слабо выраженным эндоэффектом, тогда как четко выраженный экзоэффект с максимумом при 400 °С наблюдается в интервале 350-450 °С, в интервале же 450-600 °С наблюдается лишь незначительный экзоэффект. Наличие эндоэффекта в интервале 200-350 °С по-видимому может быть связано с разрывом связей Si – O – Si по месту иммобилизации ИЖ на подложке, а наличие экзоэффектов – с окислением образующихся органических фрагментов.

Таким образом, можно полагать, что процессы, которые протекают при нагреве в воздухе образцов серий I-MCM и I-SBA в условиях метода термического анализа, указывают на факт образования химической связи между функционализированными катионами ИЖ и поверхностью носителя.

Содержание ИЖ в полученных образцах оценивали по потере массы исследуемого образца интервале температур 200-450 °С на кривой ТГ (рисунок 4.7, таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Содержание ИЖ в мезопористых силикатах, модифицированных прививкой

Образец	ИЖ : носитель ¹⁾	Содержание ИЖ, мас. %	
		Номинальное	Экспериментальное ²⁾
I-12-MCM	0,20: 1	17	12
I-16-MCM	0,35: 1	26	16
I-25-MCM	0,50: 1	33	25
I-36-MCM	1: 1	50	36
I-11-SBA	0,20: 1	17	11
I-18-SBA	0,35: 1	26	18
I-26-SBA	0,50: 1	33	26
I-41-SBA	1: 1	50	41

¹⁾ – массовое соотношение при модифицировании

²⁾ – определенное по данным ТГ-анализа

Из таблицы 4.5 видно что, для всех образцов серий I-MCM и I-SBA реальное содержание ИЖ оказалось заметно ниже номинального, независимо от типа носителя и количества ИЖ, взятого для модифицирования. При использовании метода химической прививки для иммобилизации ИЖ удается ввести не более 80 мас. % ИЖ ее количества, от взятого для модифицирования. Возможные причины наблюдаемых различий номинального и фактического содержания ИЖ в образцах рассмотрены ниже.

Для образцов серий I с привитой ИЖ с использованием метода CHN-элементного анализа было определено содержание водорода, углерода и азота и оценено атомное соотношение C:N в образцах, которое позволило оценить среднее число метоксильных групп функционализированных катионов ИЖ, участвующих в реакции с OH-группами поверхности носителей. В литературе эту величину принято называть числом «ножек», т.е. числом линкерных групп, через которые произошла прививка ИЖ [119]. Оценка числа «ножек» приведена в таблице 4.6 из которой следует, что атомное C:N \cong 4 соответствует участию в связывании двух метоксигрупп, при C:N равном 3,5 – трех, как это иллюстрирует рисунок 4.8. Таким образом, максимально возможная степень взаимодействия – на три «ножки» – была достигнута только при прививке ИЖ на носитель SBA-15.

Таблица 4.6 – Элементный состав мезопористых силикатов, модифицированных прививкой ИЖ

Образец	H	C	N	Ат. соотношение C:N	Число «ножек»
I-12-MCM	1,2	5,2	1,6	3,9	2
I-16-MCM	1,4	7,2	2,1	4,1	
I-25-MCM	2,1	12,3	3,7	3,9	
I-36-MCM	2,9	16,1	4,9	3,8	
I-11-SBA	1,1	5,4	1,8	3,5	3
I-18-SBA	2,0	11,3	3,8	3,4	
I-26-SBA	2,2	12,5	4,4	3,3	
I-41-SBA	3,0	17,8	6,3	3,3	

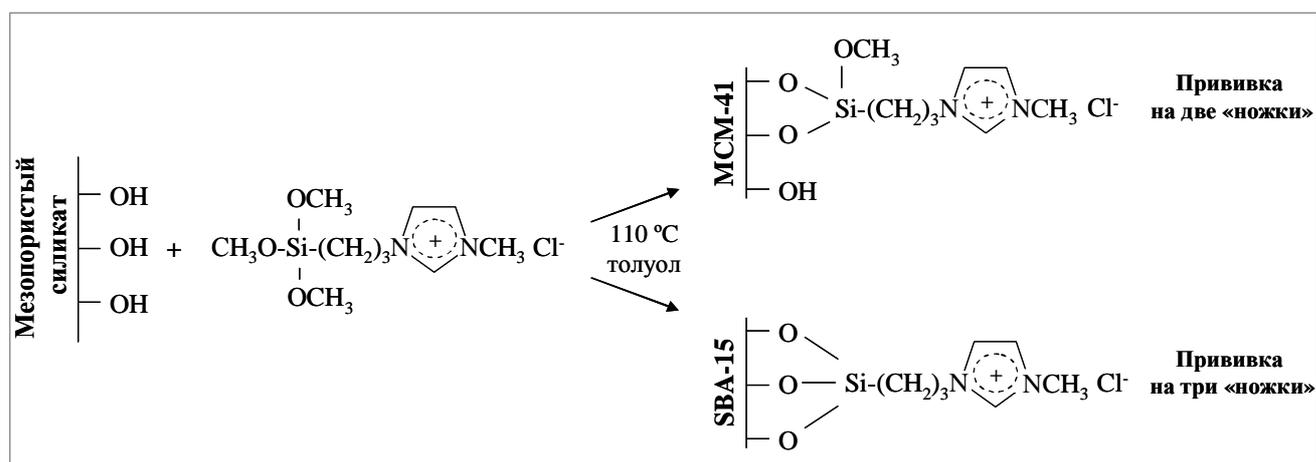


Рисунок 4.8 – Два способа фиксации функционализированной ИЖ на поверхности мезопористого силиката

В таблице 4.7 представлены данные о плотности привитых катионов ИЖ, расчет которых был сделан, исходя из содержания ИЖ в образцах (таблица 4.5). Произведение этой величины на число «ножек», через которые прошла прививка, соответствует числу ОН-групп, необходимых для прививки данного количества ИЖ.

Таблица 4.7 – Характеристики поверхности мезопористых силикатов, модифицированных прививкой ИЖ

Образец	Плотность ОН-групп, нм ⁻²	Плотность привитых катионов ИЖ, нм ⁻²	Число связывающих «ножек»	Плотность ОН-групп, необходимых для прививки ИЖ, нм ⁻²
MCM-41	1,1	-	-	-
I-12-MCM	-	0,36	2	0,72
I-16-MCM		0,48	2	0,96
I-25-MCM		0,75	2	1,50
I-36-MCM		1,08	2	2,16
SBA-15	3,1	-	-	-
I-11-SBA	-	0,50	3	1,50
I-18-SBA		0,81	3	2,43
I-26-SBA		1,17	3	3,51
I-41-SBA		1,84	3	5,52

Данные таблицы 4.7 четко показывают, что «иммобилизационный ресурс» носителей для ковалентного связывания модификатора через поверхностные ОН-группы, а именно $1,1 \text{ нм}^{-2}$ и $3,1 \text{ нм}^{-2}$ для МСМ-41 для SBA-15, соответственно, оказывается исчерпанным при нанесении 25-26 мас. % ИЖ в обеих сериях I-МСМ и I-SBA (образцы I-25-МСМ и I-26-SBA). Очевидно, что большая часть ИЖ действительно прививается к поверхности молекулярно-ситовых носителей, а по исчерпанию ресурса свободных ОН-групп избыточное количество ее удерживается в образцах за счет известного свойства молекул ИЖ к образованию ассоциатов [1], в том числе и с привитыми к поверхности частицами.

4.3.2 Состав мезопористых силикатов, содержащих физически адсорбированную ИЖ

Результаты термического анализа образцов серий II-МСМ и II-SBA показывают, что термодеструкция нанесенной ионной жидкости имеет характер, совершенно отличный от привитой ИЖ. Действительно, как видно из рисунка 4.9, она протекает в одну стадию в относительно узком температурном интервале $250\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается заметным эндозффектом. Такой тепловой эффект, согласно литературным данным [1], связан с т.н. ретрокатернизацией, которая наблюдается для имидазольных ИЖ с галоген-анионами, т.е. термическим разложением их на свободные молекулы азотистых оснований и галогенводородов. Поэтому можно предполагать, что и физически адсорбированная в порах носителей ИЖ при нагревании ведет себя аналогично свободной ионной жидкости, поскольку сильное взаимодействие такой ИЖ с поверхностью носителя отсутствует.

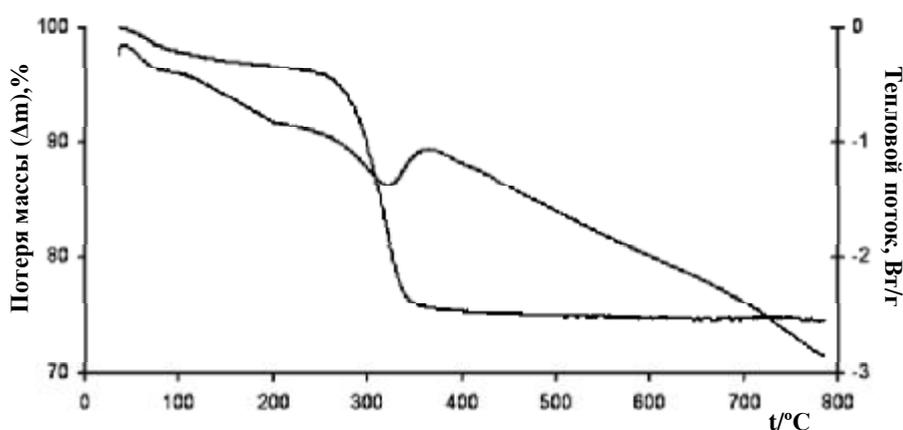


Рисунок 4.9 – Типичные кривые ТГ-ДСК для систем с физически адсорбированной ИЖ

Для образцов серий **II** наблюдалось строгое соответствие количества ИЖ, взятой для модифицирования, и потерей массы этими образцами в исследованном температурном интервале термического анализа. Поэтому в обозначениях образцов серии **II** далее по тексту использована величина номинального содержания.

4.3.3 Пористая структура и текстура мезопористых силикатов, модифицированных ИЖ

Текстурные и структурные характеристики модифицированных материалов были получены методами низкотемпературной адсорбции азота и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Независимо от способа модифицирования носителя ионной жидкостью и ее количества на подложке, полученные материалы сохраняли регулярную мезопористую структуру. Это заключение основано на соответствии изотерм низкотемпературной адсорбции N_2 IV типу по классификации ИЮПАК, что характерно для мезопористых материалов (рисунок 4.10 а,б). Рассчитанные по изотермам величины текстурных характеристик пористой структуры – удельной поверхности и объема пор – обнаруживают очевидную корреляцию с количеством ковалентно связанной или адсорбированной ИЖ в образце: увеличение содержания ИЖ в образцах приводило к уменьшению поверхности и объема пор (таблица 4.8).

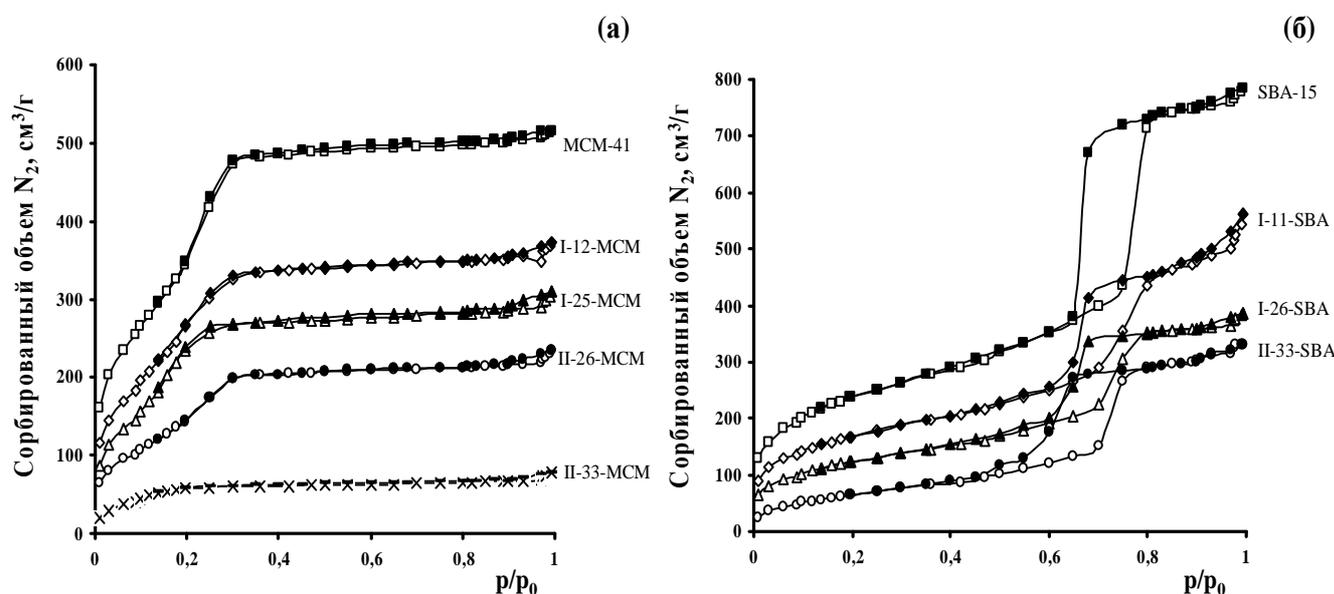


Рисунок 4.10 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на исходных и модифицированных ИЖ мезопористых силикатах MCM-41(а) и SBA-15(б)

Таблица 4.8 – Характеристики модифицированных мезопористых силикатов

Образец	S, м ² /г	S _{микро} , м ² /г	V, см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	D _{мезо} , нм	2θ, град	d, нм	e, нм
I-12-MCM	1020	-	0,55	-	2,2	2,7	3,3	-
I-16-MCM	940	-	0,48	-	2,2	2,7	3,3	-
I-25-MCM	550	-	0,36	-	2,1	2,7	3,3	-
I-36-MCM	6	-	0,005	-	2,2	2,7	3,3	-
II-17-MCM	1100	-	0,37	-	2,3	н/о	н/о	н/о
II-26-MCM	980	-	0,30	-	2,3	н/о	н/о	н/о
II-33-MCM	230	-	0,11	-	2,2	н/о	н/о	н/о
II-50-MCM	20	-	0,01	-	2,2	н/о	н/о	н/о
I-11-SBA	610	70	0,80	0,01	8,0	0,83	10,6	2,6
I-18-SBA	480	30	0,60	0,006	7,5	0,84	10,5	3,0
I-26-SBA	450	20	0,55	0,002	7,2	0,86	10,3	3,1
I-41-SBA	0	0	0,24	0	6,5	0,87	10,2	4,7
II-17-SBA	410	0	0,65	0	8,2	н/о	н/о	н/о
II-26-SBA	320	0	0,43	0	8,0	н/о	н/о	н/о
II-33-SBA	300	0	0,30	0	7,5	н/о	н/о	н/о
II-50-SBA	20	0	0,10	0	7,0	н/о	н/о	н/о

S – удельная поверхность, S_{микро} – поверхность микропор, V – объем пор, V_{микро} – объем микропор, D_{мезо} – диаметр мезопор, d – межплоскостное расстояние, e – толщина стенки мезопор

В то же время, заметные различия в характеристиках пористой структуры модифицированных мезопористых силикатов были связаны с разной природой силикатных носителей. Как видно из рисунка 4.10а, для образцов серий I-MCM и II-MCM положение ступеньки на всех изотермах в области p/p₀=0,2-0,3, характеризующей заполнение мезопор, было практически одинаковым для материалов с разным содержанием в них ИЖ

Этот факт может быть связан только с блокировкой пористой системы носителя в ходе модифицирования, когда на стенках мезопор не образуется слой ИЖ как привитой, так и адсорбированной. Такую блокировку можно объяснить уже упомянутой выше способностью молекул ИЖ к ассоциации. Если размер молекулы 1-метил-3-(γ-триметоксисилилпропил)имидазолий хлорида, составляющий около 1,8 нм, позволяет ей проникнуть в мезопору MCM-41, то для ассоциатов такое проникновение стерически уже невозможно. В результате при модифицировании у образцов с максимальным содержанием ИЖ (I-36-MCM и II-50-MCM) поверхности уменьшились до 6 и 20 м²/г соответственно в результате блокировки пор, но диаметр пор остался неизменным (таблица 4.8, рисунок 4.11а,б).

Существенным является тот факт, что в отличие от образцов на основе MCM-41, для образцов на основе SBA-15 (серии I-SBA и II-SBA) увеличение содержания ИЖ в образцах неизменно приводило к уменьшению не только поверхности и объема пор (рисунок 4.11в,г), но и диаметра пор (таблица 4.8, рисунок 4.11а,б).

Несомненно, что наблюдаемые корреляции так или иначе связаны с размером пор силикатного носителя SBA-15, составляющим 10 нм: они достаточно велики для того, чтобы молекулы ИЖ и их ассоциаты при модифицировании легко проникали в поры этого силиката. Для образцов же с максимальным содержанием ИЖ диаметр мезопор заметно уменьшился – до 7 нм у образцов I-41-SBA и II-50-SBA.

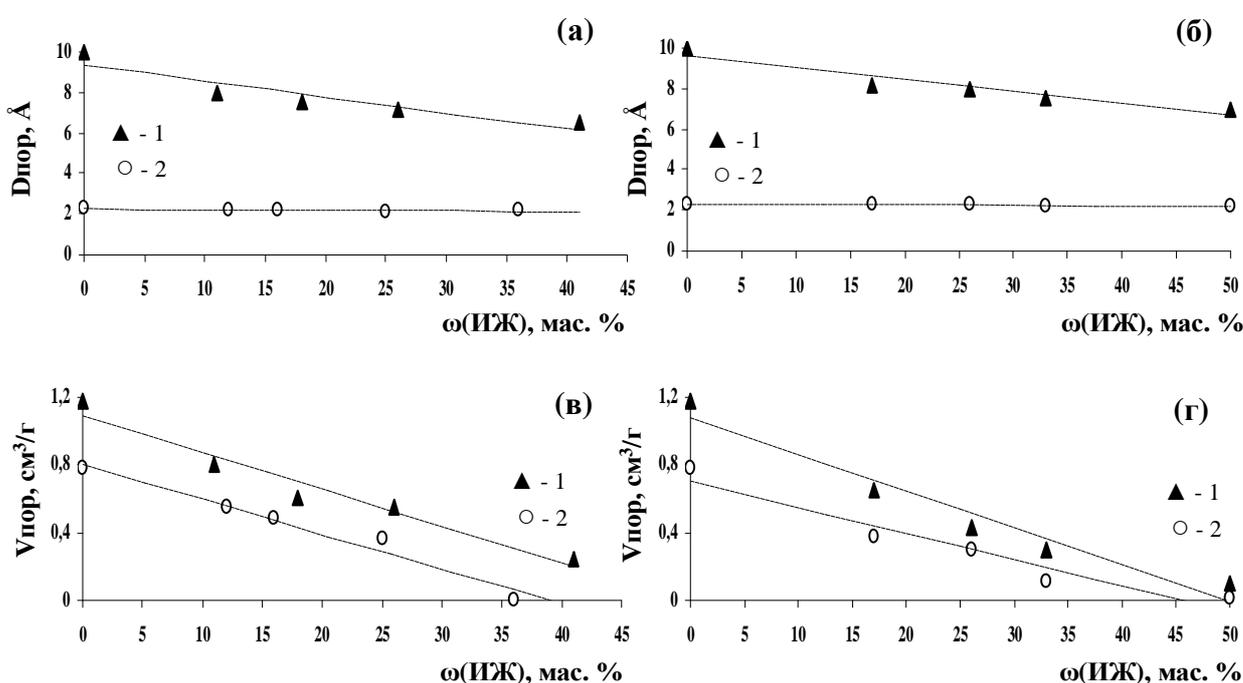


Рисунок 4.11 – Зависимость объема и диаметра пор модифицированных образцов MCM-41 (1) и SBA-15 (2) с привитой (а, в) и нанесенной (б, г) ИЖ

Результаты исследования модифицированных образцов методом МУРРИ показывают, что при модифицировании гексагональная упаковка пор MCM-41 и SBA-15 сохранялась. Такое заключение подтверждается данными о наборе рефлексов на рентгенограммах для этих образцов с индексами hkl 100, 110 и 200, которые присущи системам с гексагональной упаковкой их мезопор. Однако были отмечены и некоторые особенности структур: для образцов серии I-MCM-41 положение характеристического рефлекса при $2\theta=2,7^\circ$ не менялось, хотя для образцов той же серии на основе SBA-15 наблюдалось смещение максимумов в сторону бóльших углов, что соответствовало уменьшению величины межплоскостных расстояний d (таблица 4.8). Наблюдаемая

корреляция концентрации ИЖ и величин d свидетельствует о том, что при ковалентной иммобилизации структура мезопористого силиката SBA-15 претерпевает некоторые изменения, а именно приводит к образованию более плотной мезоструктуры. По данным таблицы 4.8, при модифицировании образцов серии I-SBA при увеличении содержания ИЖ наблюдалось уменьшение объема микропор, что может быть связано как с блокировкой микропор в результате прививки ИЖ на внутренние стенки пор SBA-15, так и с возможностью реструктурирования материала стенок. Такие изменения могут быть связаны с повышенной температурой при которой проводится модифицирование – более 100 °С, и в присутствии полярной ИЖ, что приводит к образованию непористого аморфного материала.

В результате физической адсорбции ИЖ на SBA-15 (образцы II серии) микропоры полностью блокируются уже в образце II-17-SBA с минимальным содержанием ИЖ.

4.3.4 Морфология частиц мезопористых силикатов, модифицированных ИЖ

Сравнение микрофотографий СЭМ молекулярно-ситовых мезопористых носителей MCM-41 и SBA-15 и полученных на их основе путем физической адсорбции ИЖ образцов серий II-MCM и II-SBA показывает, что каких-либо морфологических изменений частиц исходных силикатных материалов при их модифицировании ионной жидкостью не происходит.

Напротив, при химической прививке ИЖ на эти носители имеют место существенные изменения формы частиц. Действительно, как видно из рисунка 4.12, при ковалентном связывании ИЖ с поверхностью носителя MCM-41 (серия I-MCM), наблюдалось слипание исходных сферических частиц и образование более крупных агрегатов. Скорее всего, к агрегации микронных частиц силикатного материала приводит то обстоятельство, что при ковалентной иммобилизации ИЖ часть модификатора прививается не только к внутренней поверхности мезопористого носителя, но и к его внешней поверхности. В этом случае локализованные на ней катионы ИЖ, располагающие одной, или даже двумя свободными «якорными» метоксильными группами, вполне могут играть роль своеобразных межчастичных линкеров, что и приводит к наблюдаемому эффекту.

При ковалентной иммобилизации ИЖ на другом молекулярном сайте SBA-15 увеличение количества ИЖ, взятого для модифицирования, приводит к обратному

эффекту. Как следует из сопоставления микрофотографий СЭМ образцов серии I-SBA, представленных на рисунке 4.13, ковалентная прививка ИЖ к этому сити приводит не только к фрагментации его протяженных волокнообразных частиц, но и к образованию существенно иной – цилиндрической (у образцов I-11-SBA, I-18-SBA и I-26-SBA) или неправильной (у образца I-41-SBA) формы с одновременным уменьшением размера образующихся частиц.

Рассмотренные выше результаты позволили выявить следующие общие закономерности:

- при модифицировании мезопористых силикатов ионными жидкостями ключевым фактором является размер пор носителя;
- независимо от способа иммобилизации ИЖ, в результате модифицирования мезопористого силиката MCM-41 с диаметром пор около 2 нм, ИЖ локализуется преимущественно на внешней поверхности сферических частиц носителя, что приводит к блокировке пористой структуры MCM-41 и агрегации его частиц;
- независимо от способа иммобилизации ИЖ, только пористая структура SBA-15 доступна для модификатора благодаря наличию пор, размер которых примерно в несколько раз превосходит размер катиона ИЖ;
- ковалентная иммобилизация ИЖ приводит к изменениям текстуры и морфологии SBA-15, причем степень этих изменений определяется количеством ИЖ, иммобилизованной на носителе.

Поэтому в дальнейшем для приготовления собственно катализаторов путем введения палладия в состав модифицированных силикатов были выбраны только материалы на основе мезопористого молекулярного сита SBA-15.

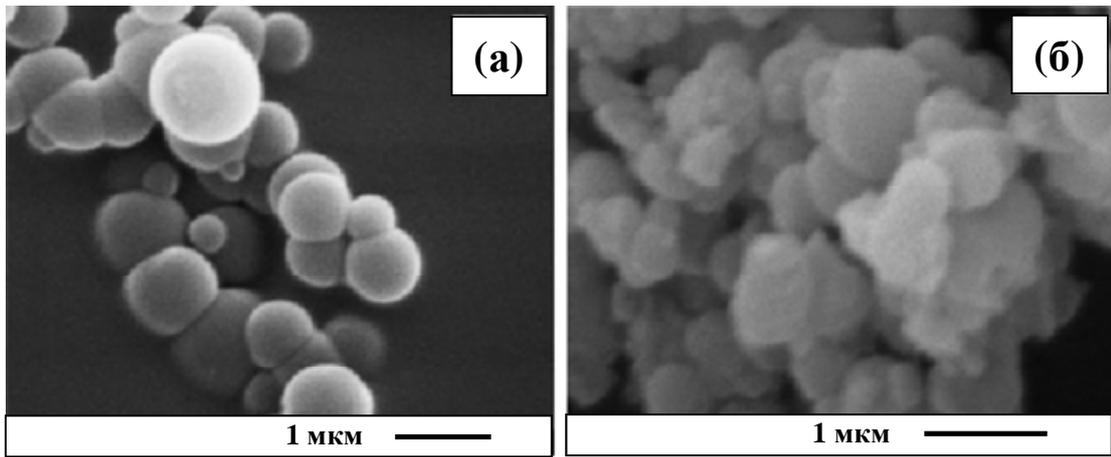


Рисунок 4.12 – Микрофотографии СЭМ образцов МСМ-41 до (а) и после (б) прививки ИЖ

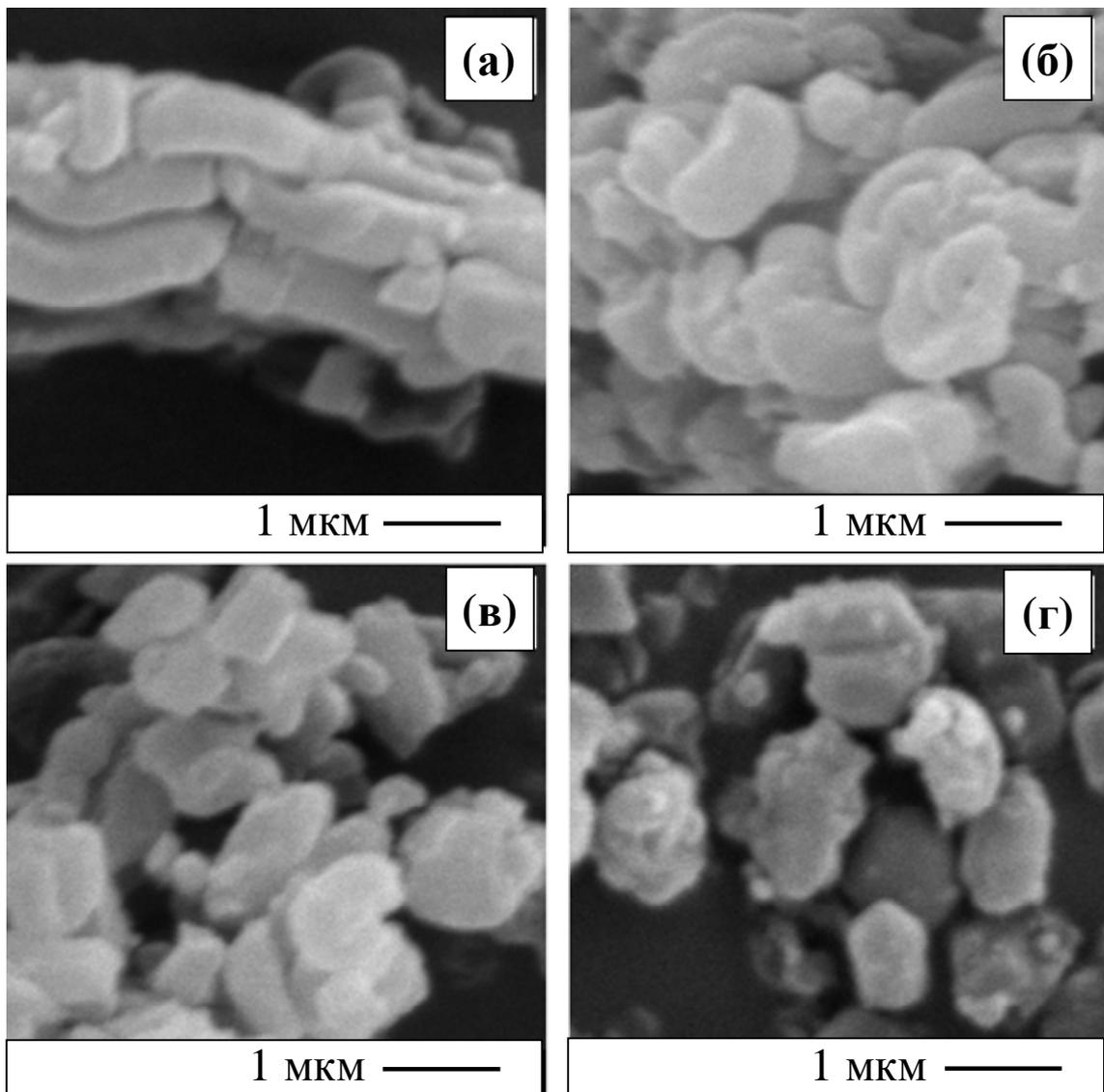


Рисунок 4.13 – Микрофотографии СЭМ образцов SBA-15, модифицированных прививкой ИЖ: (а)– I-11-SBA; (б) – I-18-SBA, (в) – I-26-SBA, (г) – I-41-SBA

4.4 Состав и текстура Pd-содержащих силикатных материалов с иммобилизованными ионными жидкостями

Для введения палладия в слой привитой к поверхности мезопористого сита SBA-15 ионной жидкости (серия I-SBA) использовали метод, предложенный авторами [20, 21]. Он заключается во взаимодействии PdCl_2 с хлорид-анионами двух соседних привитых молекул ИЖ, которое приводит к образованию комплексного аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, при этом отрицательный заряд его компенсируется положительным зарядом двух соседних имидазольных колец привитой ИЖ, как показано на рисунке 4.14.

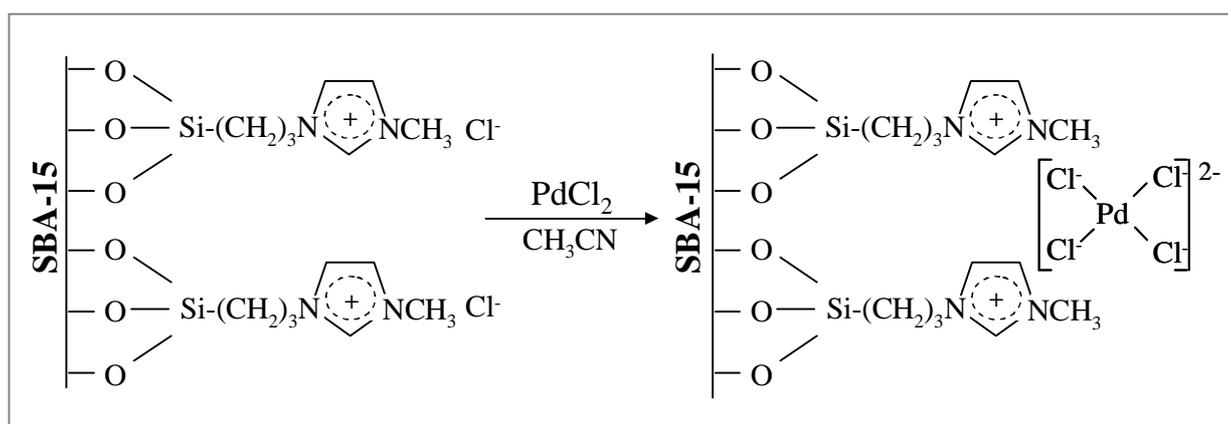


Рисунок 4.14 – Схема введения палладия в слой привитой на SBA-15 ионной жидкости

Теоретически возможное содержание палладия в образцах рассчитывали, исходя из следующих соображений. Если в образовании комплексного аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ будут принимать участие все хлорид-анионы ИЖ, привитой к стенкам пор носителя, то мольное отношение Pd/ИЖ в материале должно быть равно 0,5. Поэтому количество хлорида палладия для введения в образцы серии I-SBA рассчитывали для каждого образца, исходя из содержания ИЖ в нем.

В таблице 4.9 представлены результаты химического анализа полученных палладийсодержащих образцов серии I-SBA, полученных ковалентным связыванием ИЖ с носителем SBA-15. Данные таблицы 4.9 показывают, что в образцы этой серии удается ввести лишь часть Pd, исходя из стехиометрии $\text{Pd/ИЖ} = 0,5$.

Во всех образцах этой серии и фактическое содержание палладия (0,5 - 5,5 мас. % вместо 2,2 - 6,5 мас. %), и мольное отношение Pd/ИЖ (0,11 - 0,42 вместо 0,5) оказались меньше расчетных значений. При этом с ростом содержания ИЖ в образцах наблюдалась общая тенденция увеличения доли введенного палладия т.е. отношение экспериментального и номинального содержания Pd в образцах.

Таблица 4.9 – Содержание палладия в образцах серии I-SBA

Образец	Мас. %Pd,		Мол. Pd:ИЖ		$[\text{PdCl}_4]^{2-}$, нм ⁻²
	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	
I-Pd(0,5)-11-SBA	2,2	0,5	0,5	0,11	0,05
I-Pd(1,1)-18-SBA	3,8	1,1	0,5	0,14	0,13
I-Pd(2,2)-26-SBA	5,0	2,2	0,5	0,22	0,28
I-Pd(5,5)-41-SBA	6,5	5,5	0,5	0,42	0,77

Сопоставление же составов образцов I-Pd(0,5)-11-SBA и I-Pd(5,5)-41-SBA показывает, что при разнице в содержании ИЖ в образцах в четыре раза содержание Pd отличается на порядок. Очевидно, что концентрация ИЖ в образцах вовсе не является ключевым фактором, обеспечивающим близкой к расчетной концентрацию Pd в системе, как этого можно было ожидать. В то же время все эти факты могут быть объяснены, исходя из особенностей выбранной методики введения металла в состав катализаторов на основе молекулярно-ситовых носителей с модифицирующим слоем ИЖ.

Действительно, для образования плоскоквадратного комплексного аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в результате экстраординарирования металла двумя анионами Cl⁻, принадлежащими двум соседним молекулам ИЖ, необходимо достаточно близкое расположение этих молекул, ковалентно привитых к поверхности носителя, как это показано на рисунке 4.14. Поэтому количество палладия в составе комплексных анионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ будет определяться не только общим числом привитых молекул ионной жидкости, случайным образом расположенных на поверхности носителя, но и наличием на ней пар катионов ИЖ, оптимально сближенных для образования Pd-содержащих анионов. Вполне очевидно, что вероятность близкого соседства привитых катионов ИЖ быстро увеличивается с ростом содержания ИЖ в материале. Так, если плотность привитых молекул ИЖ на поверхности мезопор в серии I-SBA растет в 2,5 раза – от 0,50 до 1,84 нм⁻² (таблица 4.7), то плотность ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ при этом увеличивается – от 0,05 до 0,77 нм⁻², т.е. более чем на порядок.

При приготовлении Pd-содержащих образцов серии II-SBA, которые содержат физически адсорбированные молекулы ИЖ, не имеющие жесткой «привязки» к поверхности, количество наносимой соли палладия рассчитывали, исходя из мольного

соотношения $\text{Pd:ИЖ}=0,5$. Поскольку использованный в работе метод «пропитки по влагоемкости» обеспечивает строго количественное нанесение, неудивительно, что расчетная и экспериментальная концентрации палладия в образцах этой серии оказались довольно близкими.

Поскольку конечной целью всех препаративных процедур, которые использованы в настоящей работе, было приготовление каталитических материалов, содержащих в качестве активного компонента высокодисперсный металлический Pd, то не менее важными характеристиками, чем его концентрация, является размер и распределение палладиевых частиц в объеме молекулярно-ситового носителя. В связи с этим, методом ПЭМ были исследованы Pd-содержащие материалы, восстановленные в токе водорода при 70 °С: образцы серий I-SBA и II-SBA, приготовленные методом ковалентного связывания и физической адсорбции ИЖ, соответственно, а также образец сравнения, полученный методом «пропитки по влагоемкости» силиката SBA-15, который не содержал ИЖ-модификатора.

Микрофотографии ПЭМ этих образцов приведены на рисунках 4.15 – 4.17. Анализ ПЭМ-изображения образца сравнения (рисунок 4.15) показывает, что на немодифицированном ионной жидкостью молекулярном сите SBA-15 металлический Pd локализован как в мезопорах носителя в виде частиц размером более 5 нм, так и на внешней поверхности силиката в виде агрегатов размером от 20 до 60 нм.

Микрофотографии ПЭМ палладийсодержащих образцов серий I-SBA и II-SBA (рисунок 4.16 и рисунок 4.17) позволили установить следующее. Для образцов с привитой ИЖ (рисунок 4.16) характерно равномерное распределение частиц восстановленного металла преимущественно внутри мезопор модифицированного носителя. Из сравнения приведенных на этих рисунках гистограмм, построенных на основании анализа, по меньшей мере, семи микрофотографий ПЭМ и показывающих распределение металлических частиц по размерам, следует, что с увеличением содержания как Pd, так и модифицирующей ИЖ максимумы на гистограммах смещаются в сторону частиц большего размера, а образующиеся частицы металла характеризуются более широким распределением по размеру.

Наиболее высокодисперсен палладий в восстановленном образце I-Pd(0,5)-11-SBA с наименьшим содержанием металла: их размер составляет от 1 до 5 нм с максимумом распределения около 2 нм. Наиболее крупные частица палладия – в

образце I-Pd(5,5)-41-SBA; здесь максимум распределения по размерам приходится на 6 нм. Следует также отметить, что максимальный размер частиц палладия у образцов серии I-SBA не превышает 8 нм (рисунок 4.16).

Несомненно, что такая связь между содержанием модифицирующей ионной жидкости и металлического палладия в образцах и размером частиц Pd напрямую связана с существенным ростом плотности ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на единицу поверхности – от 0,05 до 0,77 нм⁻² (см. таблицу 4.9) в мезопорах носителя, где при восстановлении создаются условия, благоприятствующие агрегации наночастиц металла в более крупные образования.

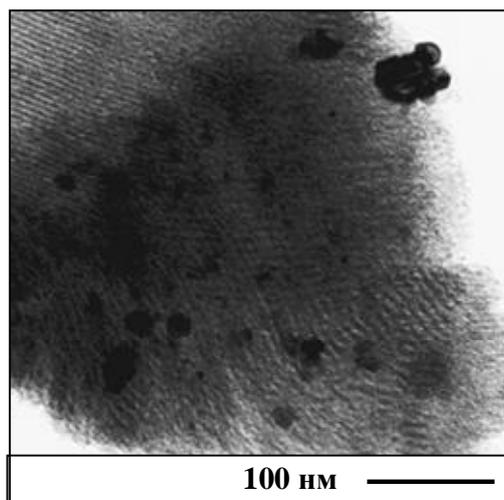


Рисунок 4.15 – Микрофотография ПЭМ восстановленного образца сравнения Pd(5,0)-SBA

Совершенно иной характер носит локализация частиц металлического Pd в образцах серии II-SBA. На микрофотографиях ПЭМ восстановленных образцов этой серии, полученных не ковалентной прививкой ИЖ-модификатора, а физической адсорбцией, четко видно, что в отличие от образцов серии I-SBA, здесь частицы металла локализованы не в объеме пор носителя, а преимущественно накапливаются в «каплях» ионной жидкости, расположенных либо у устьев мезопор, либо покрывающих внешнюю поверхность носителя (рисунок 4.17б).

Поскольку на микрофотографиях ПЭМ образца до восстановления, где палладий находится в виде ацетата, растворенного в ИЖ (рисунок 4.17а) «капли» ИЖ не обнаруживаются, то можно предположить, что в ходе восстановления при 70 °С при изменении поверхностного натяжения ИЖ внутри пор [120] происходит сегрегация молекул адсорбированной ИЖ на внешней поверхности носителя.

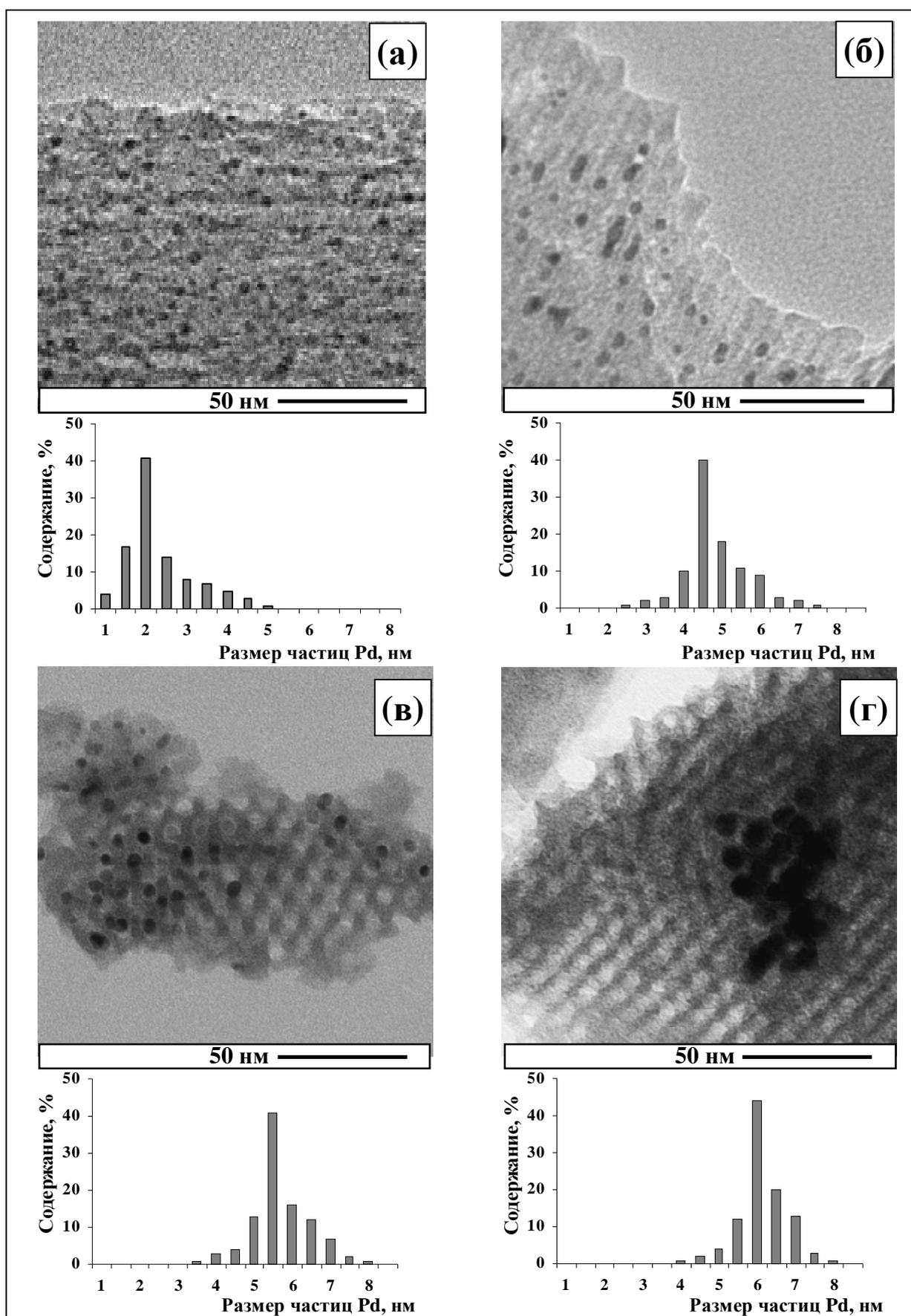


Рисунок 4.16 – Микрофотографии ПЭМ восстановленных образцов с привитой ИЖ и гистограммы распределения частиц Pd по размеру: (а) – $I-Pd(0,5)-11-SBA$; (б) – $I-Pd(1,1)-18-SBA$; (в) – $I-Pd(2,2)-26-SBA$; (г) – $I-Pd(5,5)-41-SBA$

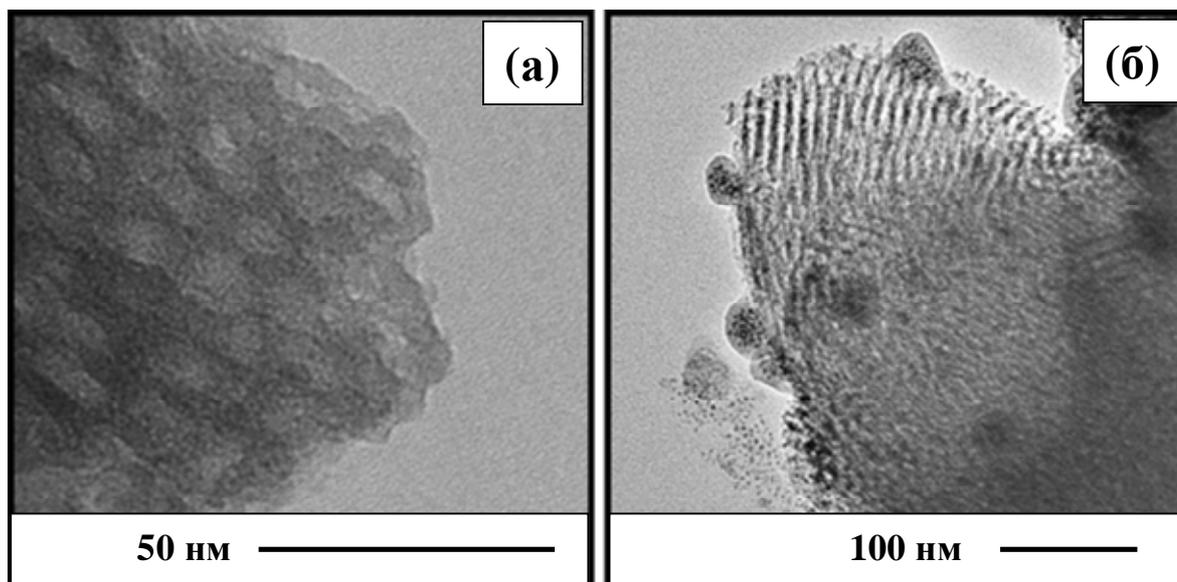


Рисунок 4.17 – Микрофотография ПЭМ образца II-Pd(5,0)-33-SBA до (а) и после (б) восстановления

Кроме того, следует иметь в виду, что при введении палладия в образцы серии II-SBA в качестве растворителя ацетата палладия был использован ацетон, в котором также растворяется и физически связанная с носителем ИЖ. По-видимому, это обстоятельство способствует миграции к внешней поверхности частиц носителя не только ИЖ, но и растворенного в ней ацетата палладия.

Наконец, как показывают микрофотографии ПЭМ образцов серии II-Pd-SBA, приведенные на рисунке 4.18, концентрация адсорбированной ИЖ и Pd в образцах практически не влияет на размер образующихся частиц металла. В «каплях» ИЖ восстановленный палладий присутствует в виде частиц размером от 1 до 6 нм, при этом максимум распределения приходится на 2-3 нм, что видно на гистограммах.

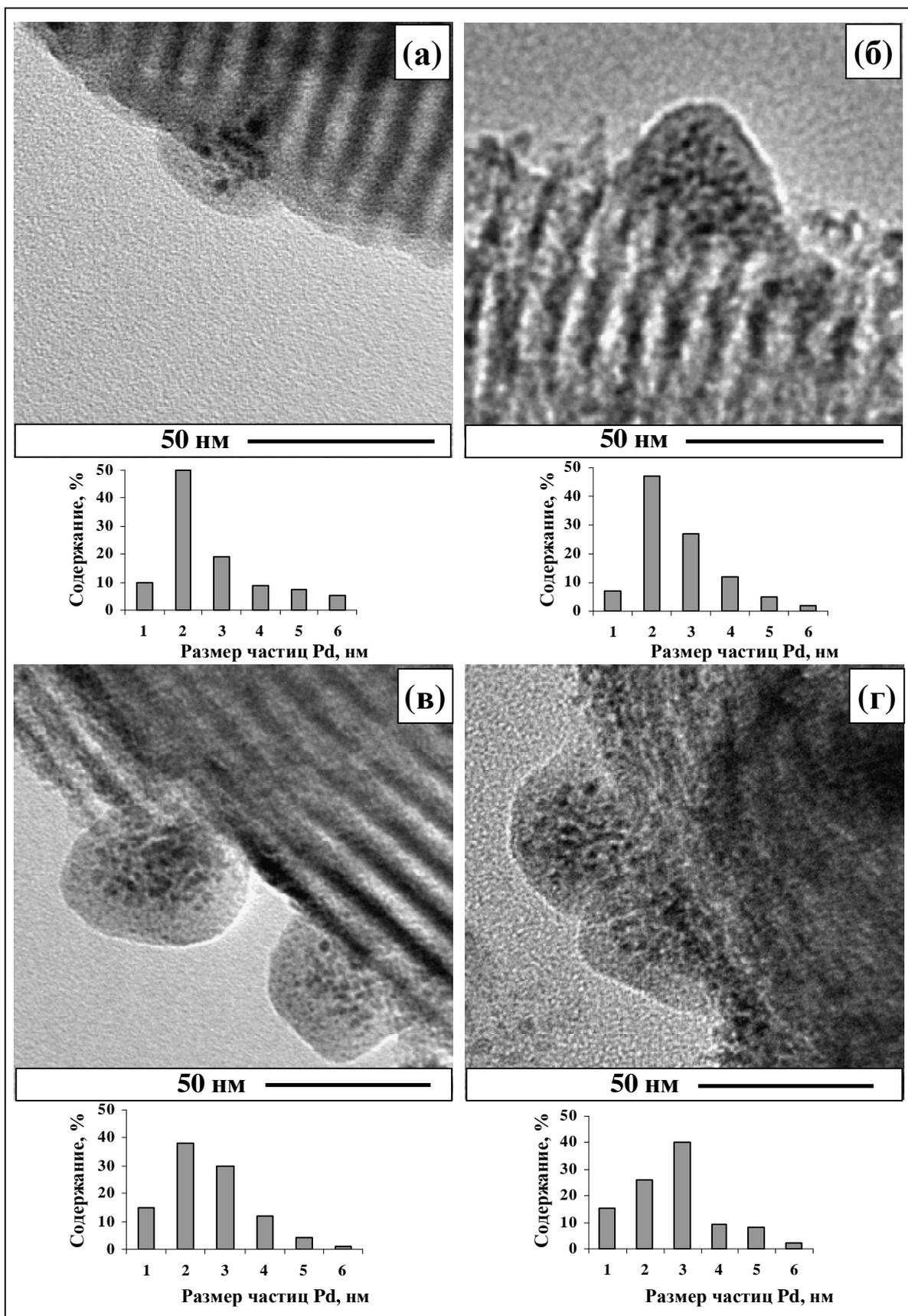


Рисунок 4.18 – Микрофотографии ПЭМ восстановленных образцов с нанесенной ИЖ ИЖ и гистограммы распределения частиц Pd по размеру: (а) – $\text{II-Pd}(2,2)\text{-}17\text{-SBA}$; (б) – $\text{II-Pd}(3,8)\text{-}26\text{-SBA}$; (в) – $\text{II-Pd}(5,0)\text{-}33\text{-SBA}$; (г) – $\text{II-Pd}(6,5)\text{-}50\text{-SBA}$

Для оценки дисперсности (D), т.е. доли поверхностных атомов Pd (N_s) от общего количества атомов в наночастицах (N_a), использовали среднее значение диаметра наночастиц, полученное на основании кривых распределения (рисунки 4.16 и 4.17) и данные классической работы Бонда [121] в предположении, что частицы имеют сферическую форму. Полученные таким путем оценки приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Средний диаметр и дисперсность частиц Pd в образцах с привитой и нанесенной ИЖ

Образец	$d_{cp.}, \text{нм}^{(1)}$	$D, \%^{(2)}$
I-Pd(0,5)-11-SBA	2,3	54
I-Pd(1,1)-18-SBA	4,8	28
I-Pd(2,2)-26-SBA	5,7	24
I-Pd(5,5)-41-SBA	6,5	22
II-Pd(2,2)-17-SBA	2,7	50
II-Pd(3,8)-26-SBA	2,7	50
II-Pd(5,0)-33-SBA	2,6	52
II-Pd(6,5)-50-SBA	2,8	48

⁽¹⁾ – рассчитано по гистограммам на рисунках 4.17 и 4.18

⁽²⁾ – оценено с использованием данных [120]

4.5 Каталитические свойства палладийсодержащих систем с иммобилизованными ИЖ [122]

Выбор реакции гидрирования гексена-1 в качестве модельной при исследовании каталитических свойств Pd-содержащих систем был обусловлен достаточно высоким давлением насыщенных паров, равным 8,5 кПа [123] при 0 °С, позволяющим легко осуществлять барботажную подачу его паров в реакционную зону. Кроме того, гидрирование гексена-1 при температурах до 150 °С даёт сравнительно небольшой набор продуктов, ГЖХ-анализ которых вполне надёжен [124].

4.5.1 Выбор условий восстановления Pd-содержащих катализаторов

Основные свойства нанесенных катализаторов гидрирования – их активность и селективность, существенным образом зависят от условий предобработки носителя с

введенным в него прекурсором (соль металла или комплекс), имеющим конечной целью превращение этого прекурсора в активный металл. Традиционная методика предобработки, как правило, предполагает предварительное превращение прекурсора сначала в оксид, а затем восстановление его до металла. Однако, такой путь получения активных катализаторов неприменим к нашим материалам, модифицированным ионными жидкостями, поскольку в условиях окислительно-восстановительной обработки почти неизбежна, если не полная, то частичная деструкция слоя ИЖ.

В связи с этой «биографической» чувствительностью катализаторов гидрирования на основе иммобилизованных ИЖ к условиям предварительного восстановления таких материалов в настоящей работе было уделено особое внимание.

Были изучены каталитические свойства Pd-содержащих образцов серий I-SBA и II-SBA с близким содержанием активного металла, восстановленных при 70 или 100 °C в течение одного или двух часов при постоянной скорости подачи водорода 20 мл/мин. Восстановление образцов проводили в каталитическом реакторе непосредственно перед проведением реакции гидрирования гексена-1.

Отметим, что выбранные условия не являются слишком мягкими: так, по данным работы [125], восстановление нанесенных Pd-содержащих катализаторов возможно даже при комнатной температуре. Результаты каталитических экспериментов, представленные в таблице 4.11, показали, что увеличение длительности восстановления образцов серии I-SBA, полученных методом ковалентной прививки ИЖ, приводит к росту конверсии гексена-1 не более чем на 2-3% при общем уровне конверсии не ниже 90%. Активность же образцов серии II-SBA при увеличении времени восстановления до 2 ч оставалась практически неизменной. Аналогичный результат был получен и при изменении температуры восстановления образцов от 70 до 100 °C: ни активность, ни селективность процесса гидрирования гексена-1 не изменялись.

Из рассмотренных выше результатов следует, что выбранные условия восстановления, а именно, при температуре 70°C в течение 2 ч, обеспечивают полное восстановление введенного в образцы палладия до металлического состояния.

Такой вывод находит подтверждение в результатах исследования образцов методом ПЭМ. Действительно, микрофотографии ПЭМ образца I-Pd(0,5)-11-SBA, восстановленного при 70 и 100 °C в течение 1 ч, приведенные на рисунке 4.19, показывают, что увеличение температуры восстановления до 100 °C не оказывает

заметного влияния на размер образующихся частиц металлического палладия, при этом высокая дисперсность частиц обеспечивает высокую активность образцов, не зависящую от температуры восстановления. Поэтому во всех дальнейших экспериментах восстановление образцов проводили при 70°C в течение 2 ч.

Таблица 4.11 – Влияние условий восстановления на каталитические свойства Pd-содержащих образцов

Образцы	Условия восстановления		Каталитические свойства		
	°С	Время, ч	Конверсия гексена-1, %	Выход гексана, %	Выход изогексенов, %
I-Pd(2,2)-26-SBA	70	1	93	79	14
	70	2	95	83	12
	100	1	95	82	13
I-Pd(5,5)-41-SBA	70	1	92	68	24
	70	2	95	73	22
	100	1	95	74	21
II-Pd(2,2)-17-SBA	70	1	96	38	58
	70	2	98	41	57
	100	1	98	40	58
II-Pd(5,0)-33-SBA	70	1	20	5	15
	70	2	21	5	16
	100	1	21	5	16

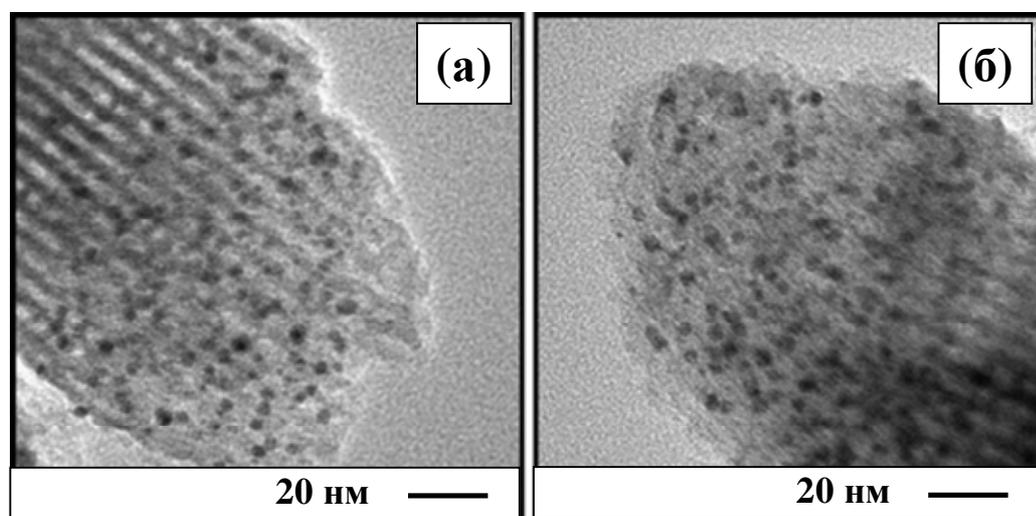


Рисунок 4.19 – Микрофотографии ПЭМ образца I-Pd(0,5)-11-SBA, восстановленного при 70 °С (а) и 100 °С (б)

4.5.2 Выбор условий проведения реакции гидрирования

Температурные зависимости общей конверсии гексена-1 в режиме линейного подъема температуры реакции для катализаторов с привитой и физически адсорбированной ИЖ представлены на рисунках 4.20 а и б, соответственно. Реакцию вели до достижения 100%-ной конверсии субстрата, при этом подача гексена-1 и водорода в реакционную зону соответствовала стехиометрии реакции гидрирования. Массовая скорость подачи субстрата ($\text{г}/\text{г}_{\text{Pd}}$) составляла 2000 ч^{-1} , что близко к величине скорости, используемой авторами [126] для газофазного гидрирования гексена-1 на нанесенных палладиевых катализаторах.

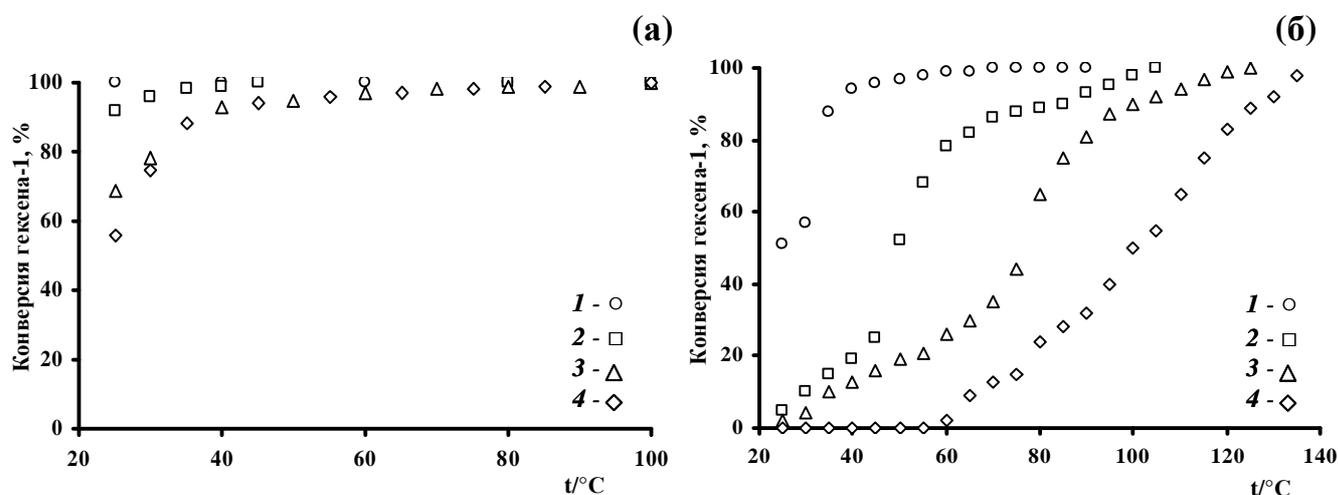


Рисунок 4.20 – Температурная зависимость конверсии гексена-1 на катализаторах с привитой (а) и физически адсорбированной (б) ИЖ, где на (а) - 1 - I-Pd(0,5)-11-SBA; 2 - I-Pd(1,1)-18-SBA; 3 - I-Pd(2,2)-26-SBA; 4- I-Pd(5,5)-41-SBA и на (б) - 1 - II-Pd(2,2)-17-SBA; 2 - II-Pd(3,8)-26-SBA; 3 - II-Pd(5,0)-33-SBA; 4- II-Pd(6,5)-50-SBA

Несмотря на достаточно высокую скорость подачи субстрата в зону реакции на образцах I-Pd(0,5)-11-SBA и I-Pd(1,1)-18-SBA с привитой ИЖ (рисунок 4.20а, кривые 1 и 2, соответственно) уже при комнатной температуре реакции наблюдали практически 100%-ную конверсию исходного гексена-1. На образцах I-Pd(2,2)-26-SBA и I-Pd(5,5)-41-SBA (рисунок 4.20а, кривые 3 и 4, соответственно) практически полное превращение субстрата происходило при 50-60 $^{\circ}\text{C}$. Таким образом, различия в активности образцов серии I проявляются только в области низких температур реакции – от 25 до 40 $^{\circ}\text{C}$.

Более высокими температурами полной конверсии (от 90 до 140 $^{\circ}\text{C}$) гексена-1 характеризовались катализаторы с физически адсорбированной ИЖ. При этом с увеличением содержания ИЖ в образце повышалась и температура превращения субстрата (рисунок 4.20б).

Необходимо отметить и различия в составе продуктов превращения гексена-1 на катализаторах, полученных различным способом иммобилизации ИЖ. Так на примере температурных зависимостей выхода продукта гидрирования гексена-1 – гексана (рисунок 4.21 а и б) четко видно, что и в исследованном интервале только в присутствии образца I-Pd(0,5)-11-SBA (рисунок 4.21, кривая 1) гексен-1 полностью превращается в гексан. На остальных образцах как с привитой, так и с адсорбированной ИЖ, кроме гексана, образовывались изогексены (гексен-2 и гексен-3), причем в случае катализаторов серии II-SBA их выход заметно превышал выход гексана (рисунок 4.21б).

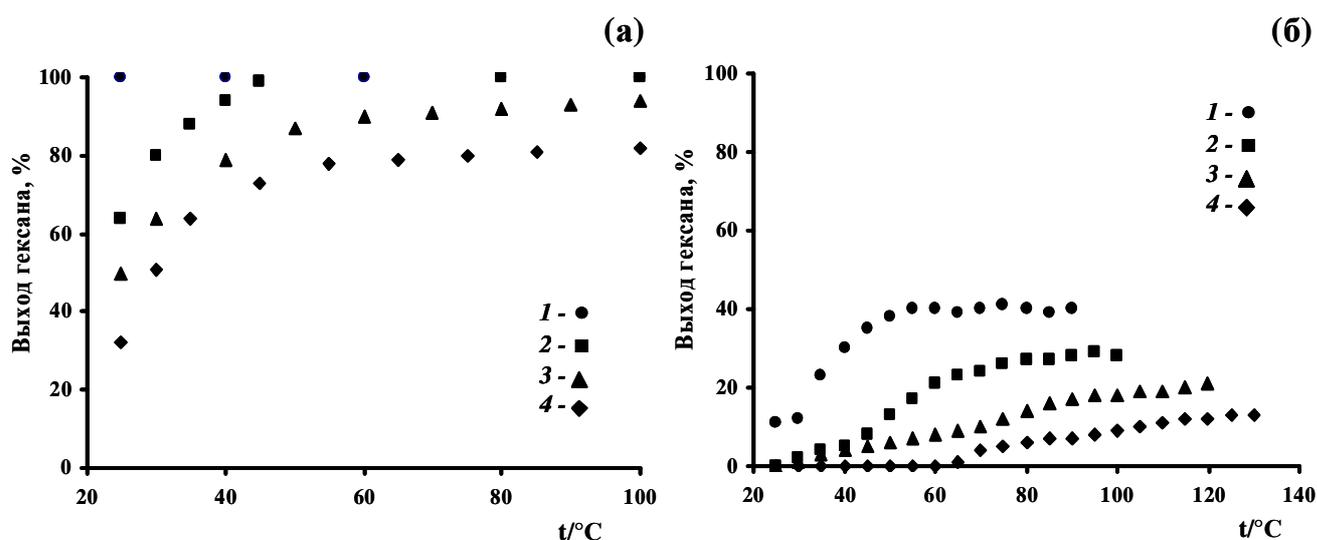


Рисунок 4.21 – Температурная зависимость выхода гексана на катализаторах с привитой (а) и физически адсорбированной (б) ИЖ: (а) - 1 - I-Pd(0,5)-11-SBA; 2 - I-Pd(1,1)-18-SBA; 3 - I-Pd(2,2)-26-SBA; 4 - I-Pd(5,5)-41-SBA и (б) - 1 - II-Pd(2,2)-17-SBA; 2 - II-Pd(3,8)-26-SBA; 3 - II-Pd(5,0)-33-SBA; 4 - II-Pd(6,5)-50-SBA

Для того, чтобы выяснить, как от скорости подачи субстрата зависит общая конверсия гексена-1 и состав продуктов его превращения на нескольких образцах серий I-SBA и II-SBA. Были исследованы катализаторы I-Pd(0,5)-11-SBA, I-Pd(1,1)-18-SBA и I-Pd(5,5)-41-SBA с химически связанной ИЖ, а также образцы II-Pd(2,2)-17-SBA и II-Pd(3,8)-26-SBA с адсорбированной ИЖ. Скорость подачи гексена-1 ($\text{г}/\text{г}_{\text{Pd}}$) изменяли за счет либо уменьшения (для серии I-SBA), либо увеличения (для серии II-SBA) навески катализатора. На рисунке 4.22 представлены температурные зависимости конверсии и выхода на катализаторах I-SBA при скоростях подачи гексена – 2000 и 8000 ч^{-1} .

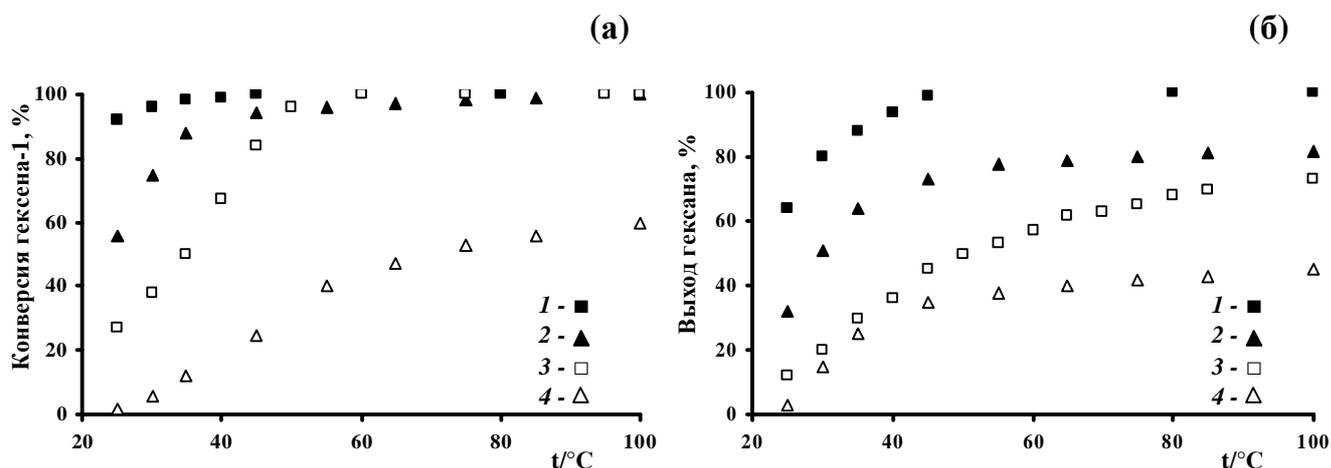


Рисунок 4.22 – Температурная зависимость конверсии гексена-1 (а) и выхода гексана (б) на катализаторах I-Pd(1,1)-18-SBA (1 - 2000 ч⁻¹; 3 - 8000 ч⁻¹) и I-Pd(5,5)-41-SBA (2 - 2000 ч⁻¹; 4 - 8000 ч⁻¹)

Из рисунка 4.22 видно, что увеличение скорости подачи сырья приводит к резкому падению общей степени превращения гексена-1, в особенности при низких температурах реакции. Так, при 25 °С конверсия гексена-1 снижается от 92 до 27 % на образце I-Pd(1,1)-18-SBA (рисунок 4.22 а, кривые 1 и 3) и от 56 до 2 % на катализаторе I-Pd(5,5)-41-SBA (рисунок 4.22 а, кривые 2 и 4). Такое изменение скорости подачи сказывается и на составе продуктов превращения: на катализаторе I-Pd(1,1)-18-SBA при 8000 ч⁻¹ выход гексана в среднем на 30-50% меньше чем при 2000 час⁻¹ (рисунок 4.22 б), аналогичная картина характерна и для образца I-Pd(5,5)-41-SBA (рисунок 4.22 б, кривые 2 и 4).

Необходимо отметить, что для катализатора I-Pd(0,5)-11-SBA увеличение скорости подачи гексена-1 практически не сказалось на показателях конверсии. При 8000 ч⁻¹ в интервале температур 25-40 °С конверсия снижается на 1-2 % по сравнению с показателями при 2000 ч⁻¹, снижение выхода гексана при этом не превышало 3%.

Рисунок 4.23 иллюстрирует температурные зависимости конверсии субстрата и выхода гексана на катализаторах с адсорбированной ИЖ при уменьшении скорости подачи гексена-1 от 2000 до 200 ч⁻¹.

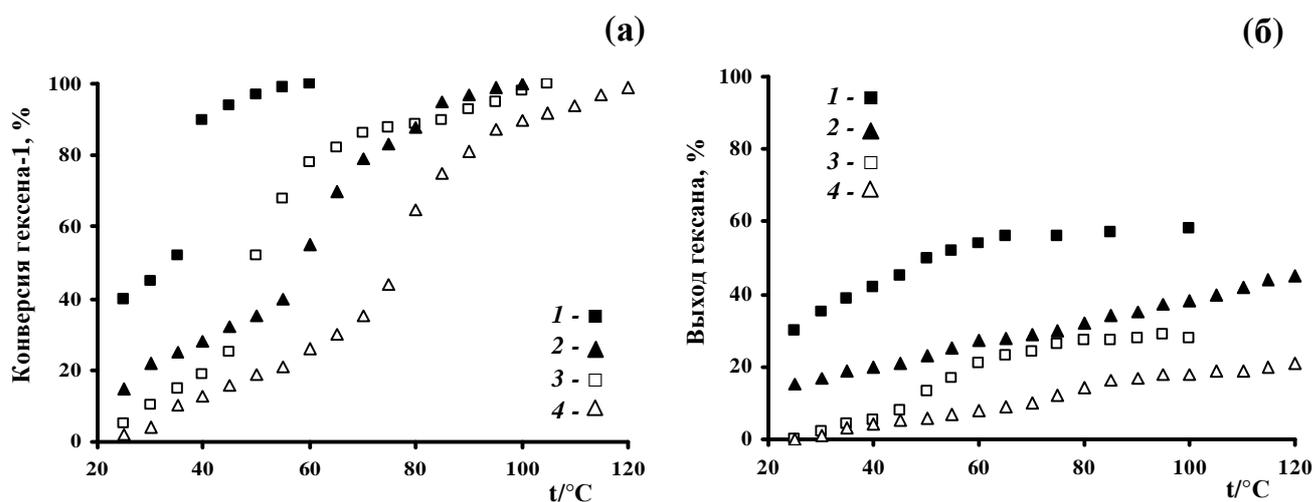


Рисунок 4.23 – Температурная зависимость конверсии гексена-1 (а) и выхода гексана (б) на катализаторах II-Pd(3,8)-26-SBA (1 - 200 ч⁻¹; 3 - 2000 ч⁻¹) и II-Pd(5,0)-33-SBA (2 - 200 ч⁻¹; 4 - 2000 ч⁻¹)

Снижение скорости подачи гексена-1 приводит к ожидаемому смещению кривых в область более низких температур (рисунок 4.23 а), при этом увеличивается и доля продукта гидрирования (рисунок 4.23 б). Этот результат вполне очевиден, принимая во внимание десятикратное увеличение доли активной поверхности катализаторов за счет увеличения его массы при сохранении линейной скорости подачи субстрата.

Таким образом, варьирование скорости подачи гексена-1 при гидрировании за счет изменения количества загружаемого катализатора в реактор оказывает заметное влияние на состав получаемых продуктов.

Имея в виду приведенные выше результаты, далее при сопоставлении свойств полученных катализаторов были использованы данные, полученные при скорости подачи 2000 ч⁻¹.

4.5.3 Операционная стабильность катализаторов

Выше было отмечено, что во всех случаях испытания образцов катализаторов проводили в интервале 25-150 °С в режиме ступенчатого подъёма температуры с «шагом» около 5 °С. Как показывают результаты исследования полученных каталитических материалов методом ПЭМ, активный металл в них представлен наноразмерными частицами. Поэтому возникает естественный вопрос, сохраняется ли ультрадисперсность палладия при взаимодействии катализатора и реакционной среды. Чтобы ответить на этот вопрос, были проведены специальные эксперименты,

выявляющие наличие или отсутствие т.н. «температурного гистерезиса». После достижения 100%-ной конверсии субстрата на исследуемом образце в режиме подъема температуры её начинали снижать до первоначальной, фиксируя изменение конверсии при обратном температурном ходе. Результаты таких экспериментов для всех образцов серии II-SBA, модифицированных физически адсорбированной ИЖ, представлены на рисунке 4.24.

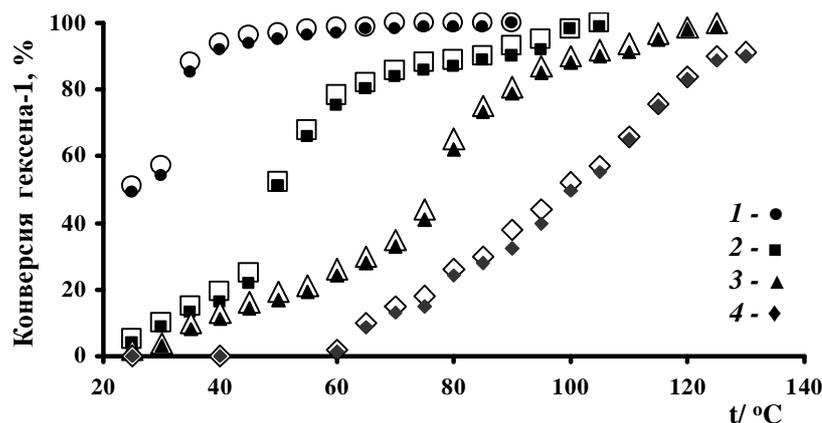


Рисунок 4.24 – Температурная зависимость конверсии гексена-1 на катализаторах с адсорбированной ИЖ при повышении (незакрашенные значки) и понижении (закрашенные значки) температуры для образцов: 1 - II-Pd(2,2)-17-SBA; 2 - II-Pd(3,8)-26-SBA; 3 - II-Pd(5,0)-33-SBA; 4- II-Pd(6,5)-50-SBA

Из рисунка видно, что для всех исследованных катализаторов экспериментальные точки, полученные в режиме подъема температуры и её понижения, практически совпадают. Отсутствие «температурного гистерезиса» позволяет утверждать, что состояние активного компонента – наноразмерных частиц металлического Pd, не претерпевает каких-либо заметных изменений.

Аналогичные данные были нами получены при исследовании образцов серии I-SBA, содержащих ковалентно привитую ИЖ. Эти результаты показывают, что способ иммобилизации модифицирующей ИЖ на мезопористом носителе SBA-15 не оказывает влияния на операционную стабильность наноразмерного палладия как активного компонента, по крайней мере, в изученном интервале условий проведения каталитического эксперимента.

Между тем, из рассмотрения кривых, приведенных на рисунке 4.24, ясно видно, что все они имеют характерную точку перегиба при температуре реакции тем более высокой, чем выше содержание ИЖ и Pd в образце серии II-SBA с адсорбированной

ИЖ. Тот же ход кривых сохраняется и при изменении скоростей подачи гексена-1 (рисунок 4.23). Кроме того, совпадение точек перегиба в режиме нагрева и охлаждения образца катализатора также было довольно необычным.

Эта особенность температурного хода кривых представлялась тем более неожиданной, что она не имела места для катализаторов, содержащих привитую ИЖ. Для объяснения такого необычного эффекта следует иметь в виду процедуру получения катализаторов с нанесенной ИЖ, т.е. поэтапную пропитку носителя раствором ИЖ, а затем – раствором соли Pd. Следует также учесть весьма необычную локализацию наночастиц активного палладия в «каплях» ИЖ после его восстановления (рисунок 4.18) и образование частиц Pd одинакового размера (2-6 нм) независимо от количества нанесенной ИЖ в образцах.

Таким образом, можно предположить, что изменение вязкости ИЖ [127] и поверхностного натяжения [119] на границе ИЖ-носитель при увеличении температуры приводит к растеканию «капель» ИЖ вместе с содержащимися в них наночастицами палладия по поверхности силиката и к образованию на нем ультратонкого слоя, где диффузионный путь для молекул реагентов оказывается намного меньшим, чем в «каплях».

Различия в активности катализаторов с разным содержанием ИЖ в этом случае могут быть обусловлены толщиной образующегося при растекании слоя ИЖ: чем ее больше нанесено на носитель, тем толще слой и тем труднее происходит диффузия субстрата к каталитически активным частицам палладия (о недостатке ИЖ как вязкой среды было упомянуто во Введении). Наличие же перегиба на кривой в той же точке, но в режиме охлаждения, по-видимому, связано с возвращением каталитической системы в исходное состояние, т.е. локализованные у устьев мезопор носителя «капли» ИЖ со вновь собранными в них частицами палладия (рисунок 4.18).

Изменение вязкости ИЖ при 25–40 °С незначительно, однако вероятность выхода активной частицы палладия к поверхностному слою ИЖ выше, даже при условии если ИЖ все еще находится в виде «капель».

Что касается образцов серии I-SBA с химически привитой ИЖ, то для них описанный выше эффект не имеет места. Как видно из рисунка 4.16, наночастицы палладия равномерно распределены в мезопорах носителя, что также характерно и для отработанных катализаторов (рисунок 4.25). Этот результат принципиально важен,

поскольку одним из недостатков высокодисперсных катализаторов является быстрое снижение их активности вследствие агломерации частиц, что возможно даже при протекании реакций при низких температурах [128].

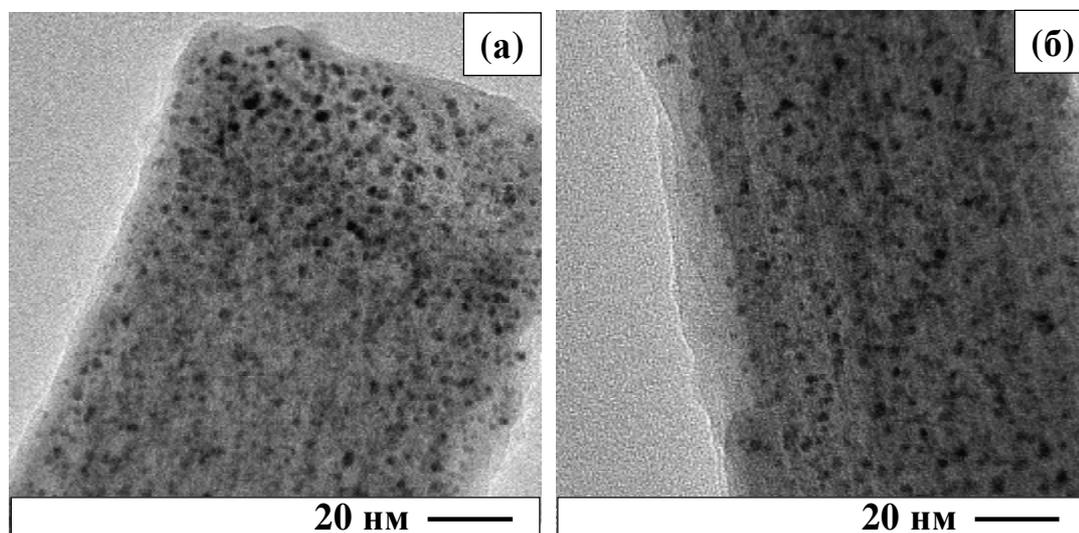


Рисунок 4.25 – Микрофотографии ПЭМ исходного (а) и отработанного (б) катализатора Pd(0,5)-11-SBA

Стабильность работы катализаторов во времени была оценена на примере нескольких образцов привитой и адсорбированной ИЖ. Отметим, что на протяжении как минимум 6 часов каталитического эксперимента показатели общей конверсии гексена-1 и содержание продукта его гидрирования оставались практически неизменными:

Катализатор	I-Pd(2,2)-26-SBA			I-Pd(5,5)-41-SBA			II-Pd(2,2)-17-SBA			II-Pd(5,0)-33-SBA		
°C	25			25			25			80		
Время, ч	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6
Конверсия гексена-1, %	69	70	68	56	55	55	51	49	50	65	64	64
Выход гексана, %	50	49	50	32	31	30	11	12	11	14	13	14

4.5.4 Активность катализаторов с привитой и адсорбированной ионной жидкостью

Атомную каталитическую активность (АКА) по Борескову определяли как число молекул исходного вещества, которое превращается на одном активном центре катализатора в единицу времени. Следует отметить, что в случае гомогенного

(молекулярного) катализа эту характеристику активности принято обозначать как частоту оборотов реакции (TOF). Однако в случае гетерогенного катализа при оценке величины АКА возникает серьезная проблема: концентрация активных центров на поверхности катализатора, как правило, не может быть непосредственно определена. Для нанесенных металлических катализаторов таких, как были исследованы в настоящей работе, задача может осложняться еще и полидисперсностью частиц активного металла.

В связи с этими обстоятельствами и в предположении, что доля каталитически активных атомов Pd на поверхности частиц разного размера одинакова, нами был использован следующий подход к количественной оценке величин АКА. Зная средний размер металлических частиц и их дисперсность (таблица 4.10), а также учитывая, что в различных навесках исследуемых катализаторов общее число атомов палладия (N_a) было всегда одинаковым и составляло 4,7 мкмоль, рассчитываем их содержание на поверхности (N_s) [121]. Результаты расчета представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Количество поверхностных атомов палладия в катализаторах с привитой и нанесенной ИЖ

Образец	N_s , мкмоль
I-Pd(0,5)-11-SBA	2,5
I-Pd(1,1)-18-SBA	1,3
I-Pd(2,2)-26-SBA	1,1
I-Pd(5,5)-41-SBA	1,0
II-Pd(2,2)-17-SBA	2,35
II-Pd(3,8)-26-SBA	2,35
II-Pd(5,0)-33-SBA	2,4
II-Pd(6,5)-50-SBA	2,25

Эффективную величину АКА рассчитывали, нормируя скорость превращения гексена-1 при 35 °С на данном катализаторе к величине N_s . Результаты такого расчета приведены в виде гистограмм (рисунок 4.26 а,в), что позволяет наглядно видеть различия между катализаторами. Рисунок 4.26 б,г показывает, как меняется выход гексана при изменении содержания активного металла.

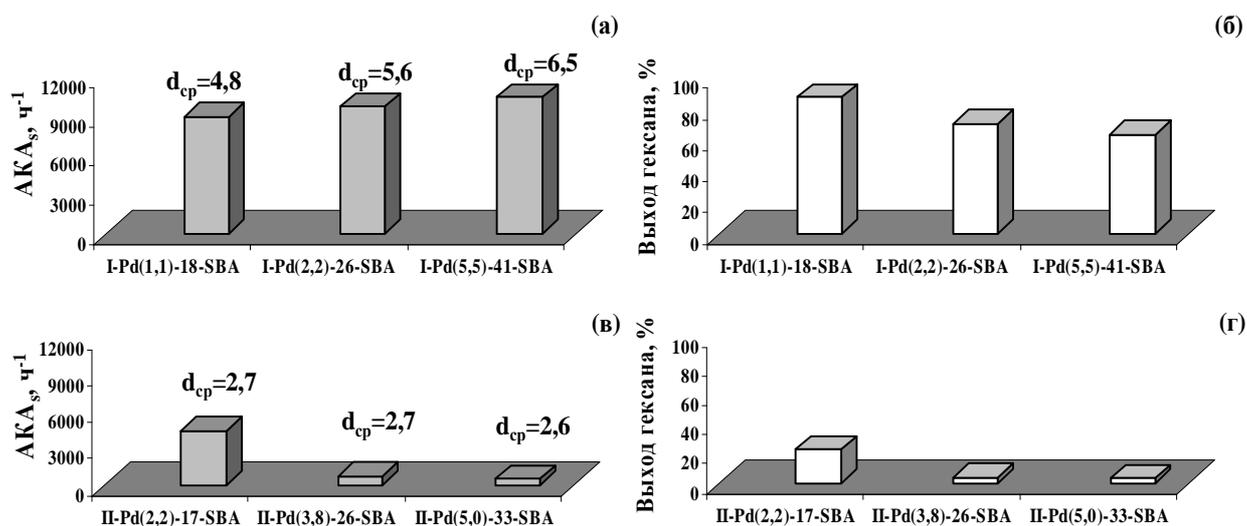


Рисунок 4.26 – Эффективные величины АКА (а, в) и выходы гексана (б,г) для катализаторов с привитыми(а,б) и нанесенными (в,г) ИЖ

Для катализаторов серии I-SBA с привитой ионной жидкостью при увеличении её содержания, а также содержания Pd размер частиц металла возрастает, при этом довольно заметно увеличиваются значения АКА (рисунок 4.26 а). В то же время имеет место снижение выходов продукта гидрирования – гексана (рисунок 4.26 б). Такой результат указывает на изменение селективности процесса превращения гексена-1: с ростом среднего размера частиц активного металла возрастает вклад параллельного процесса изомеризации исходного субстрата с образованием смеси изогексенов, что подтверждают результаты ГЖХ-анализа состава продуктов превращения. Этот эффект, вероятно, связан с особенностью формирования Pd-β-гидридной фазы, которая неактивна в реакции гидрирования [128]. Образование её было ранее отмечено авторами [129, 130], где установлено, что большие частицы наиболее подвержены образованию Pd-β-гидридной фазы, тогда как частицы размером менее 2,6 нм не образуют её вовсе.

Что касается катализаторов серии II-SBA с адсорбированной ИЖ, то здесь, напротив, наблюдается резкое падение АКА с увеличением содержания ИЖ и Pd в образцах с неизменным средним размером его частиц (рисунок 4.26 в, г). Поскольку в образцах этой серии практически весь активный металл локализован в достаточно крупных «каплях» адсорбированной ИЖ (см. рисунок 4.17), то здесь определяющим фактором могут быть чисто диффузионные ограничения относительной скорости гидрирования и изомеризации исходного гексена-1.

4.5.5 Гидрирование гексена-1 на образцах, модифицированных и немодифицированных ИЖ

В качестве образца сравнения был использован катализатор, представляющий носитель – мезопористое сито SBA-15 с нанесенным на него палладием в количестве 5 мас. % (см. раздел 3.2.4.3). Для корректного сравнения были выбраны три образца с близким содержанием палладия: Pd(5,0)-SBA, I-Pd(5,5)-41-SBA, II-Pd(5,0)-33-SBA. На рисунке 4.27 представлены гистограммы, из которых видно, как меняется конверсия гексена-1 и выход гексана на этих катализаторах при трех температурах реакции.

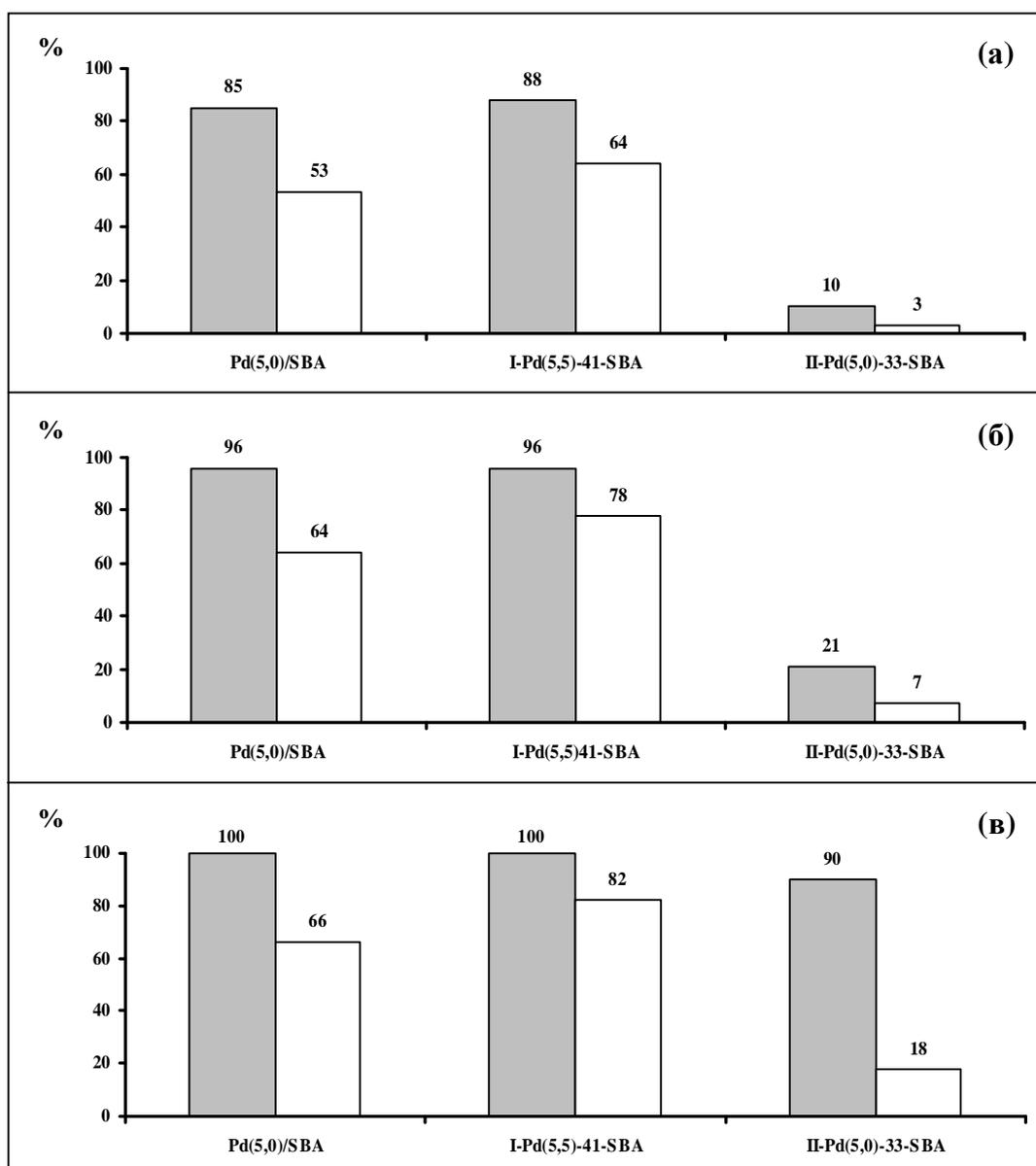


Рисунок 4.27 – Конверсия гексена-1 и выход гексана на Pd-содержащих катализаторах при (а) – 35 °C, (б) – 55 °C, (в) – 100 °C, где – общая конверсия гексена-1, а – выход гексана, %

Как видно, катализатор сравнения, не содержащий ни привитой, ни адсорбированной ионной жидкости, проявляет высокую активность в реакции гидрирования. Уже при 35 °С общая конверсия гексена-1 составляет 85%, что близко к значению, полученному на образце с привитой ИЖ (рисунок 4.27 а), но имеются различия в составе продуктов. Так, при повышении температуры процесса до 100 °С, выход гексана на катализаторе сравнения не превышает 66 %. Пониженная активность этого образца в гидрировании по сравнению с катализатором I-Pd(5,5)-41-SBA, несомненно, является следствием неравномерного распределения по размерам частиц металлического палладия. Ранее из микрофотографий ПЭМ восстановленного Pd(5,0)-SBA (рисунок 4.15) было видно, что при восстановлении образуются, в том числе, и крупные частицы Pd, которые неактивны в реакции гидрирования. Однако этот катализатор по активности превосходит образец II-Pd(5,0)-33-SBA с адсорбированной ИЖ, высокая концентрация которой даже при повышенной температуре реакции затрудняет диффузию субстрата к активным частицам металла (см. раздел 4.5.3).

5 ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование физико-химических свойств мезопористых молекулярных сит MCM-41 и SBA-15, модифицированных имидазольными ионными жидкостями путем как их ковалентного связывания с поверхностью, так и физической адсорбции.
2. Установлено, что размер пор силикатного носителя является ключевым фактором при модифицировании поверхности ионными жидкостями, при этом количество модификатора определяет степень изменения текстурных характеристик носителя.
3. Показано, что модифицирование мезопористого силиката SBA-15 имидазольной ионной жидкостью методом ковалентного связывания приводит к изменению морфологии исходного носителя; причем глубина этих изменений зависит от количества введенной ионной жидкости.
4. Впервые обнаружено, что не только размер наночастиц металла, образованных в слое ионной жидкости на носителе SBA-15, существенным образом зависит от способа её иммобилизации, но также и их распределение в объеме катализатора.
5. Установлено, что при гидрировании гексена-1 на нанесенных Pd-содержащих катализаторах их активность и селективность зависит от способа модифицирования носителя SBA-15 имидазольной ионной жидкостью – ковалентным связыванием или физической адсорбцией.
6. Для Pd-содержащих катализаторов гидрирования гексена-1, полученных на основе ковалентно связанной ионной жидкости, обнаруживается изменение как атомной активности палладия, так и селективности при изменении размера наночастиц нанесенного металла.

6 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ИЖ	ионная жидкость
SILP	фаза с нанесенной ионной жидкостью
SILC	катализатор с нанесенной ионной жидкостью
ММС	мезопористые молекулярные сита
СТМАВr	бромид цетилтриметиламмония
МУРРИ	малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
ТЭОС	тетраэтилортосиликат
ТМБ	триметилбензол
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
УКА	удельная каталитическая активность

7 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. – М.: изд-во МГУ, 2005. – 272 с.
2. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 355 p.
3. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 373. – P. 1-56.
4. Selvam T., Machoke A., Schwieger W. Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials –A topical review // Applied Catalysis A. General. – 2012. – V. 445-446. – P. 92-101.
5. Riisager A., Fehrmann R., Haumann M., Wasserscheid P. Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media // Topics in Catalysis. – 2006. – V. 40. – N. 1-4. – P. 91-102.
6. Доценко В.В. Ионные жидкости: новые перспективы для рефрактометрического анализа // Український метрологічний журнал. – 2008. – №3. – С. 53-57.
7. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – №2. – С. 80-91.
8. Liu Y., Shi L., Wang M., Li Z., Liu H., Li J. A novel room temperature ionic liquid sol-gel matrix for amperometric biosensor application // Green Chemistry. – 2005. – №7. – P. 655-658.
9. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Синтез полимеров в ионных жидкостях // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – №6. – С. 40-50.
10. Fuller J., Breda A.C., Carlin R.T. Ionic liquid–polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids // Journal Electroanalytical Chemistry. – 1998. – V. 459. – P. 29-34.

11. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С. 13-35.
12. Dyson P.J., Geldbach T.J. Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids. – Dordrecht: Springer, 2005. – 246 p.
13. Pârvulescu V.I., Hardacre C. Catalysis in Ionic Liquids // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – P. 2615-2665.
14. Zhang Q., Zhang S., Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis // Green Chemistry. – 2011. – V. 13. – P. 2619-2637.
15. Welton T. Ionic liquids in catalysis // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – V. 248. – P. 2459-2477.
16. Riisager A., Wasserscheid P., van Hal R., Fehrmann R. Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts // Journal of Catalysis. – 2003. – V. 219. P. 452-455.
17. Li H., Bhadury P. S., Song B., Yang S. Immobilized functional ionic liquids: efficient, green, and reusable catalysts // RSC Advances. – 2012. – V. 2. – P. 12525-12551.
18. Valkenberg M.H., de Castro C., Hölderich W.F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports // Green Chemistry. – 2002. – V. 4. – P. 88-93.
19. Gadenne B., Hesemann P., Moreau J.J.E. Supported ionic liquids: ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species // Chemical Communication. – 2004. – P. 1768-1769.
20. Sasaki T., Zhong Ch., Tada M., Iwasawa Y. Immobilized metal ion-containing ionic liquids: preparation, structure and catalytic performance in Kharasch addition reaction // Chemical Communication. – 2005. – P. 2506-2508.
21. Sasaki T., Tada M., Zhong C., Kume T., Iwasawa Y. Immobilized metal ion-containing ionic liquids: Preparation, structure and catalytic performances in Kharasch addition reaction and Suzuki cross-coupling reactions // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – V. 279. – P. 200-209.
22. Mehnert Ch. P., Cook R.A., Dispenziere N.C., Afeworki M. Supported Ionic Liquid Catalysis – A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis // Journal of American Chemical Society. – 2002. – V. 124. – P. 12932-12933.

23. de Castro C., Sauvage E., Valkenberg M.H., Hölderich W.F. Immobilised Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene // *Journal of Catalysis*. – 2000. – V. 196. – P. 86-94.
24. Valkenberg M.H., de Castro C., Hölderich W.F. Friedel-Crafts acylation of aromatics catalyzed by supported ionic liquids // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 215. – P. 185-190.
25. Kim D. W., Chi D. Y. Polymer-supported ionic liquids: imidazolium salts as catalysts for nucleophilic substitution reactions including fluorinations // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – V. 43. – P. 483-485.
26. Xie Y., Zhang Z., He J., Han B., Wu T., Ding K. CO₂ Cycloaddition Reactions Catalyzed by an Ionic Liquid Grafted onto a Highly Cross-Linked Polymer Matrix // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46. – P. 7255-7258.
27. Baudoux J., Perrigaud K., Madec J.-P., Gaumont A.-C., Dez I. Development of new SILP catalysts using chitosan as support // *Green Chemistry*. – 2007. – V. 9. – P. 1346-1351.
28. Virtanen P., Karhu H., Kordas K., Mikkola J.-P. The effect of ionic liquid in supported ionic liquid catalysts (SILCA) in the hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – V. 62. – P. 3660-3671.
29. Mikkola J.-P., Virtanen P., Kordas K., Karhu H., Salmi T.O. SILCA – Supported ionic liquid catalysts for fine chemicals // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 328. – P. 68-76.
30. Virtanen P., Mikkola J.-P., Toukoniitty E., Karhu H., Kordas K., Eränen K., Wärna J., Salmi T. Supported ionic liquid catalysts – from batch to continuous operation in preparation of fine chemicals // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 147S. – P. 144-148.
31. Rodríguez-Pérez L., Teuma E., Falqui A., Gómez M., Serp P. Supported ionic liquid phase catalysis on functionalized carbon nanotubes // *Chemical Communication*. – 2008. – P. 4201-4203.
32. Jin M.-J., Taher A., Kang H.-J., Choi M., Ryoo R. Palladium acetate immobilized in a hierarchical MFI zeolite-supported ionic liquid: a highly active and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11. – P. 309-313.

33. Valkenberg M.H., de Castro C., Hölderich W.F. Immobilization of chloroaluminate ionic liquids on silica materials // *Topics in Catalysis*. – 2001. – V. 14. – P. 139-144.
34. Kim D.-V., Lim D.-O., Cho D.-H., Koh J.-C., Park D.-W. Production of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol using immobilized ionic liquids on MCM-41 // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 164. – P. 556-560.
35. Udayakumar S., Son Y.-S., Lee M.-K., Park S.-W., Park D.-W. The synthesis of chloropropylated MCM-41 through co-condensation technique: The path finding process // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 347. – P. 192-199.
36. Vangeli O.V., Romanos G.E., Beltsios K.G., Focas D., Kouvelos E.P., Stefanopolous K.L., Kanellopoulos N.K. Grafting of imidazolium based ionic liquid on the pore surface of nanoporous materials – study of physicochemical and thermodynamic properties // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – V.114. – P. 6480-6491.
37. Yang Y., Deng C., Yuan Y. Characterization and hydroformylation performance of mesoporous MCM-41-supported water-soluble Rh complex dissolved in ionic liquids // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 232. – P. 108-116.
38. Coman S. M., Florea M., Parvulescu V. I., David V., Medvedovici A., Vos D.D., Jacobs P.A., Poncelet G., Grange P. Metal-triflate ionic liquid systems immobilized onto mesoporous MS41 materials as new and efficient catalysts for N-acylation // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 249. – P. 359-369.
39. Petre A.L., Hölderich W.F., Gorbaty M.L. Dodecylbenzene transformations: dealkylation and disproportionation over immobilized ionic liquid catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 363. – P. 100-108.
40. Lou L.-L., Dong Y., Yu K., Jiang S., Song Y., Cao S., Liu S. Chiral Ru complex immobilized on mesoporous materials by ionic liquids as heterogeneous catalysts for hydrogenation of aromatic ketones // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – V. 333. – P. 20-27.
41. Zhao H., Yu N., Ding Y., Tan R., Liu C., Yin D., Qiu H., Yin D. Task-specific ionic liquid immobilized on mesoporous silicas: efficient and reusable catalysts for Knoevenagel condensation in aqueous media // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2010. – V. 136. – P. 10-17.
42. Liu Y., Peng J., Zhai S., Li J., Mao J., Li M., Qiu H., Lai G. Synthesis of ionic liquid functionalized SBA-15 mesoporous materials as heterogeneous catalyst toward

- Knoevenagel condensation under solvent-free conditions // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – P. 2947-2949.
43. Wang H., Wang B., Liu C.-L., Dong W.-S. Oxidative carbonylation of methanol over copper ion-containing ionic liquids immobilized on SBA-15 // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2010. – V. 134. – P. 51-57.
 44. Huang J., Jiang T., Han B., Wu W., Liu Z., Hie Z., Zhang J. A novel method to immobilized Ru nanoparticles on SBA-15 firmly by ionic liquid and hydrogenation of arene // *Catalysis Letters*. – 2005. – V. 103. – P. 59-62.
 45. Ma X., Zhou Y., Zhang J., Zhu A., Jiang T., Han B. Solvent-free Heck reaction catalyzed by a recyclable Pd catalyst supported on SBA-15 via an ionic liquid // *Green Chemistry*. – 2008. – V. 10. – P. 59-66.
 46. Liang S., Zhou Y., Liu H., Jiang T., Han B. Immobilized 1,1,3,3-tetramethylguanidine ionic liquids as the catalyst for synthesizing propylene glycol methyl ether // *Catalysis Letters*. – 2010. – V. 140. – P. 49-54.
 47. Gadenne B., Hesemann P., Moreau I.J.E. Supported ionic liquids: ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species // *Chemical Communications*. – 2004. – P. 1768-1769.
 48. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *Journal of American Chemical Society*. – 1992. – V. 114. – P. 10834-10843.
 49. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a crystal template mechanism // *Nature*. – 1992. – V. 359. – P. 710-712.
 50. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. Verified syntheses of mesoporous materials // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2009. – V. 125. – P. 170-223.
 51. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // *Chemical Reviews*. – 1997. – V. 97. – P. 2373-2420.
 52. Sing S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniowska T. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – V. 57. – P. 603-619.

53. Grün M., Unger K.K., Matsumoto A., Tsutsumi K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology // *Microporous Mesoporous Materials*. – 1999. – V. 27. – P. 207-216.
54. Kruk M., Jaroniec M., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R., Ko Ch.H. Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V. 104. – P. 292-301.
55. Kruk M., Jaroniec M., Ryoo R., Kim J.M. Characterization of Highly Ordered MCM-41 Silicas Using X-ray Diffraction and Nitrogen Adsorption // *Microporous Materials*. – 1997. – V. 12. – P. 93.
56. Chen Y., Shi X., Han B., Qin H., Li Z., Lu Y., Wang J., Kong Y. The Complete Control for the Nanosize of Spherical MCM-41 // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – V. 12. – P. 1-11.
57. Galarneau A., Cambon H., Di Renzo F., Ryoo R., Choi M., Fajula F. Microporosity and connection between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis // *New Journal of Chemistry*. – 2003. – V. 27. – P. 73-79.
58. Liu S., Zhang H., Meng X., Zhang Y., Ren L., Nawaz F., Liu J., Li Z., Xiao F.-S. Ordered hexagonal mesoporous silica materials (SBA-15) with additional disordered large-mesoporous networks formed by gaseous expansion // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2010. – V. 136. – P. 126-131.
59. Kleitz F., Schmidt W., Schüth F. Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2003. – V. 65. – P. 1-29.
60. Margolese D., Melero J.A., Christiansen S.C., Chmelka B.F., Stucky G.D. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12. – P. 2448-2459.
61. Lai T.-L., Shu Y.-Y., Lin Y.-C., Chen W.-N., Wang C.-B. Rapid removal of organic template from SBA-15 with microwave assisted extraction // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63. – P. 1693-1695.
62. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – V. 45. – P. 3216-3251.

63. Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schüth F., Stucky G.D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials // *Nature*. – 1994. – V. 368. – P. 317-321.
64. Galo J., Soler-Illia A.-A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures // *Chemical Reviews*. – 2002. – V.102. – P. 4093-4138.
65. Lindén M., Ågren P., Karlsson S. Solubilization of Oil in Silicate–Surfactant Mesostuctures // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 5831-5836.
66. Lind A., Andersson J., Karlsson S., Ågren P., Bussian P., Amenitsch H., Lindén M. Controlled Solubilization of Toluene by Silicate–Catanionic Surfactant Mesophases as Studied by in Situ and ex Situ XRD // *Langmuir*. – 2002. – V. 18. – P. 1380-1385.
67. Ulagappan N., Rao C.N.R. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica // *Chemical Communications*. – 1996. – P. 2759-2760.
68. Sayari A., Yang Y., Kruk M., Jaroniec M. Expanding the Pore Size of MCM-41 Silicas: Use of Amines as Expanders in Direct Synthesis and Postsynthesis Procedures // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – P. 3651-3658.
69. Huo Q., Margolese D.I., Stucky G.D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8. – P. 1147-1160.
70. Sayari A., Liu P., Kruk M., Jaroniec M. Characterization of Large-Pore MCM-41 Molecular Sieves Obtained via Hydrothermal Restructuring // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V. 9. – P. 2499-2506.
71. Grün M., Unger K.K., Matsumoto A., Tsutsumi K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology // *Microporous Mesoporous Materials*. – 1999. – V. 27. – P. 207-216.
72. Ågren P., Lindén M., Rosenholm J.B., Schwarzenbacher R., Kriechbaum M., Amenitsch H., Laggner P., Blanchard J., Schüth F. Kinetics of Cosurfactant-Surfactant-Silicate Phase Behavior. 1. Short-Chain Alcohols // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – P. 5943-5948.

73. Anderson M.T., Martin J.E., Odinek J.G., Newcomer P.P. Surfactant-Templated Silica Mesophases Formed in Water: Cosolvent Mixtures // *Chemistry of Materials*. – 1998. – V. 10. – P. 311-321.
74. Szegedi Á., Kónya Z., Méhn D., Solymár E., Pál-Borbély G., Horváth Z.E., Biró L.P., Kiricsi I. Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: synthesis and characterization // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 272. – P. 257-266.
75. Shio S., Kimura A., Yamaguchi M., Yoshida K., Kuroda K. Morphological Control of Ordered Mesoporous Silica: Formation of Fine and Rod-Like Mesoporous Powders from Completely Dissolved Aqueous Solutions of Sodium Metasilicate and Cationic Surfactants // *Chemical Communications*. – 1998. – P. 2461-2462.
76. Yang H., Vovk G., Coombs N., Sokolov I., Ozin G. A. Synthesis of Mesoporous Silica Spheres under Quiescent Aqueous Acidic Conditions // *Journal of Materials Chemistry* 1998, 8, 743-750.
77. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // *Science*. – 1998. – V. 279. – P. 548-552.
78. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures // *Journal of American Chemical Society*. – 1998. – V. 120. – P. 6024-6036.
79. Galarneau A., Cambon H., Di Renzo F., Fajula F. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – P. 8328-8335.
80. Galameau A., Cambon H., Martin Th., De Ménorval L.-Ch., Brunel D., Di Renzo F., Fajula F. SBA-15 versus MCM-41: are they the same materials? // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2002. – V. 141. – P. 395-402.
81. Park J. C., Lee J. H., Kim P., Yi J. Controlling the pore sizes of SBA-15 mesoporous silica by the addition of poly(propylene oxide) Original Research Article // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2003. – V. 146. – P. 109-112.

82. Cui X., Ahn J.-H., Zin W.-C., Cho W.-J., Ha C.-S.. Polypropylene glycol as a swelling agent for the synthesis of mesoporous silica (SBA-15) by amphiphilic block copolymer templating // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2003. – V. 146. – P. 117-120.
83. Sun J., Zhang H., Ma D., Chen Y., Bao X., Klein-Hoffmann A., Pfänder N., Su D.S. Alkanes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores // *Chemical Communications*. – 2005. – P. 5343-5345.
84. Wang Y., Noguchi M., Takahashi Y., Ohtsuka Y. Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization as supports of high loading of cobalt catalysts // *Catalysis Today*. – 2001. – V. 68. – P. 3-9.
85. Chen S.-Y., Chen Y.-T., Lee J.-J., Cheng S. Tuning pore diameter of platelet SBA-15 materials with short mesochannels for enzyme adsorption // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – P.5693-5703.
86. Cao L., Man T., Kruk M. Synthesis of Ultra-Large-Pore SBA-15 Silica with Two-Dimensional Hexagonal Structure Using Triisopropylbenzene As Micelle Expander // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 1144-1153.
87. Yun J.S., Ihm S.-K. Synthesis of mesoporous SBA-15 having macropores by dual-templating method // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – V. 69. – P. 1133-1135.
88. Escax V., Delahaye E., Impéror-Clerc M., Beaunier P., Appay M.-D., Davidson A. Modyfying the porosity of SBA-15 by post-synthesis basic treatments // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2007. – V. 102. – P. 234-241.
89. Zhao D., Sun J., Li Q., Stucky G.D. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15 // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12. – P. 275-279
90. Stevens W.J.J., Lebeau K., Mertens M., Van Tendeloo G., Cool P., Vansant E.F. Investigation of the Morphology of the Mesoporous SBA-16 and SBA-15 Materials // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – P. 9183-9187.
91. Wang Y., Zhang F., Wang Y., Ren J., Li C., Liu X., Guo Y., Guo Y., Lu G. Synthesis of lenght controllable mesoporous SBA-15 rods // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 115. – P. 649-655.
92. Chen L., Horiuchi T., Mori T., Nakata Sh., Maeda K. Postsynthesis hydrothermal restructuring of M41S mesoporous molecular sieves in water // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – P. 1216-1222.

93. Wang L., Qi T., Zhang Y., Chu J. Morphosynthesis route to large-pore SBA-15 microspheres // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2006. – V. 91. – P. 156-160.
94. Kozlova S., Parfenova V., Tarasova L., Kirik S. The State of Silanol Coverage of the Mesoporous Silicate Material MCM-41 as a Result of Postsynthetic Activation // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2008. – V. 4. – P. 376-388.
95. Kruk M., Jaroniec M. Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 87 K Developed Using Model MCM-41 Materials // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12. – P. 222-230.
96. Kruk M., Jaroniec M., Sayari A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 6267-6273.
97. Zhao D., Wan Y., Zhou W. Ordered Mesoporous Materials. Chapter 4 // *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. – 2013. – P. 117-151.
98. Ghedini E., Menegazzo F., Signoreto M., Manzoli M., Pinna F., Strukul G. Mesoporous silicas as supports for Pd-catalyzed H₂O₂ direct synthesis: Effect of the textural properties of the support on the activity and selectivity // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V. 273. – P. 266-273.
99. Potapov V.V., Zhuravlev L.T. Temperature dependence of the concentration of silanol groups in silica precipitated from a hydrothermal solution // *Glass Physics and Chemistry*. – 2005. – V. 31. №5. – P. 661-670.
100. Landmesser H., Kosshck H., Storek W., Fricke R. Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 101-103. – P. 271-277.
101. Ek S., Root A., Peussa M., Niinistö L. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results // *Thermochimica Acta*. – 2001. – V. 379. – P. 201-212.
102. Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker A.K., Millar G.J., Zhu H.Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 6525-6531.
103. Bond G.C. *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*. – Springer US, 2005. – 655 p.
104. Chauvin Y., Musmann L., Olivier H. A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes

- Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1,3-Dialkylimidazolium Salts // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1996. – V.34. – P. 2698-2700.
105. Suarez P.A.Z., Dullius J.E.L., Einloft S., De Souza R. F., Dupont J. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes // *Polyhedron*. – 1996. – V. 15. – P. 1217-1219.
106. Kokorin A. Ionic Liquids: Applications and Perspectives. – InTech, 2011. – 686 p.
107. Mehnert Ch.P., Mozelesky E.J., Cook R.A. Supported Ionic Liquid Catalysis Investigated for hydrogenation reactions // *Chemical Communications*. – 2002. – P. 3010-3011.
108. Gelesky M.A., Chiaro S.S.X., Pavan F.A., dos Santos J.H.Z., DyPont J. Supported ionic liquid phase rhodium nanoparticle hydrogenation catalysts // *Dalton Transactions*. – 2007. – P. 5549-5553.
109. Liu G., Hou M., Wu T., Jiang T., Fan H., Yang G., Han B. Pd (II) immobilized on mesoporous silica by N-heterocyclic carbene ionic liquids and catalysis for hydrogenation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – V. 13. – P. 2062-2068.
110. Lou L.-L., Peng X., Liu S. Asymmetric hydrogenation of acetophenone catalyzed by chiral Ru complex in mesoporous material supported ionic liquid // *Catalysis Communications*. – 2008. – V. 9. – P. 1891-1893.
111. Kume Y., Qiao K., Tomida D., Yokoyama C. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by palladium nanoparticles immobilized on ionic liquids modified-silica gel // *Catalysis Communications*. – 2008. – V. 9. – P. 369-375.
112. Schneider M.J., Haumann M., Wasserscheid P. Asymmetric hydrogenation of methyl pyruvate in the continuous gas phase using Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysis // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – V. 76. – P. 103-110.
113. Burrell A.K., Del Sewsto R.E., Baker S.N., McCleskey T.M., Baker G.A. The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2007. – V. 9. – P. 449-454.
114. Galarneau A., Desplantier D., Dutartre R., Di Renzo F. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation // *Microporous Mesoporous Materials*. – 1999. – V. 27. – №. 2-3. – P. 297-308.

115. Lin H.-P., Tang C.-Y., Lin C.-Y. Detailed structural characterizations of SBA-15 and MCM-41 mesoporous silicas on high-resolution transmission electron microscope // *Journal of Chinese Chemical Society*. – 2002. – V. 49, – P.981-988.
116. Kozlova S.A., Parfenov V.A., Tarasova L.S., Kirik S.D. The state of silanol coverage of the mesostructured silicate material MCM-41 as a result of postsynthetic activation // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2008. – V. 4. – P. 376-388.
117. Li Y., Sun N., Li L., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y., Huang W. Grafting of amines on ethanol-extracted SBA-15 for CO₂ adsorption // *Materials*. – 2013, – V. 6, – P. 981-999.
118. Онищенко М.И., Романовский Б.В., Тябликов И.А., Князева Е.Е., Чернышев В.В., Яценко А.В. Модифицирование мезопористых силикатов МСМ-41 и SBA-15 имидазольной ионной жидкостью // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – № 1. – С. 93-98.
119. Тимербулатова М.Г., Московская И.Ф., Романовский Б.В., Яценко А.В. Мезопористые молекулярные сита МСМ-41, модифицированные основанием или Pd-содержащей ионной жидкостью, как катализаторы ряда реакций органического синтеза // *Нефтехимия*. – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 9-13.
120. Tariq M., Freire M.G., Saramago B., Coutinho J.A.-P., Canongia Lopes J. N., Rebelo L.-P.N. Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41. – P. 829–868.
121. Bond G.C. Small Particles of the Platinum Metals // *Platinum Metals Review*. –1975. – V. 19. – P. 126-134.
122. Романовский Б.В., Онищенко М.И., Тябликов И.А., Князева Е.Е., Яценко А.В. Каталитические свойства Pd-содержащих систем на основе модифицированного имидазольной ионной жидкостью молекулярного сита SBA-15 // *Кинетика и катализ*. – 2013. –Т. 54. – № 3. – С. 368-372.
123. Yaws C.L. *Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety and health related properties for organic and inorganic chemicals*. – McGraw-Hill Professional, 1998. – 784 p.
124. Tamai H., Ikeya T., Yasuda H. Hydrogenation of 1-hexene and hexadienes by ultrafine Pd particles supported on the surface of PrPO₄ hollow particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – V. 218. – P. 217-224.

125. Panpranot J., Pattamakomsan K., Goodwin J.G.J., Praserttham P. A comparative study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation // *Catalysis Communications*. – 2004. – V. 5. – P. 583-590.
126. Koh C.A., Nooney R., Tahir S. Characterisation and catalytic properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials // *Catalysis Letters*. – 1997. – V. 47. – P. 199-203.
127. Tshibangu P.N., Ndwandwe S.N., Dikio E.D. Density, Viscosity and Conductivity Study of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2011. – V. 6. – P. 2201-2213.
128. Mastalir A., Kiraly Z., Berger F. Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkyne // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 269. – P. 161-168.
129. Panpranot J., Tangjitwattakorn O., Praserttham P., Goodwin J.G. Effect of Pd precursor on the catalytic activity and deactivation of silica-supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenating // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 292. – P. 322-327.
130. Tew M.W., Miller J.T., van Bokhoven J.A. Particle Size Effect of Hydride Formation and Surface Hydrogen Adsorption of Nanosized Palladium Catalysts: L₃ Edge vs K Edge X-ray Absorption Spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 15140-15147.

Автор выражает свою искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Романовскому Б.В. за постоянный интерес к работе, внимание и помощь в обсуждении результатов, д.х.н. Яценко А.В. за помощь в модифицировании носителей, д.х.н. Ильину В.Г. за получение спектров МУРРИ, к.х.н. Маерле А.А. за микрофотографии ТЭМ, а также всему коллективу лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ за поддержку при работе над диссертацией.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (грант № 11-03-00673а) и Программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант №НШ-6512.2010.3).