

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Лашинская Зоя Николаевна

Исследование механизмов превращения C_2 – C_4 алкенов на цеолитах, модифицированных Zn, Cu,
Ag, методами ЯМР и ИК-спектроскопии

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Габриенко Антон Алексеевич

Новосибирск – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1 Каталитические свойства металлсодержащих цеолитов применительно к превращению алкенов.....	9
1.2 Методы приготовления металл-модифицированных цеолитов	12
1.3 Механизмы превращения легких алкенов с участием БКЦ цеолитов	15
1.4 Механизмы превращения легких алкенов с участием металлсодержащих центров в цеолитах.....	19
1.5 Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле.....	29
1.6 ИК-Фурье спектроскопия	31
1.7 Заключение к литературному обзору	33
Глава 2. Экспериментальная часть	34
2.1 Синтез и характеристика образцов цеолитов.....	34
2.2 Спектроскопия ЯМР ВМУ	42
2.3 ИК-Фурье спектроскопия	44
2.4 Квантово-химические расчеты	45
2.5 Газовая хроматография / масс-спектрометрия.....	46
2.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	47
Глава 3. Механизмы превращения пропилена на медь- и серебросодержащих цеолитах	48
3.1 Превращение пропилена на цеолите H-ZSM-5 по данным ЯМР ВМУ и ИКС	48
3.2 Окисление и ароматизация пропилена на медьсодержащих цеолитах ZSM-5.....	53
3.3 Ароматизация пропилена на серебросодержащем цеолите ZSM-5.....	64
Заключение к главе 3	76
Глава 4. Механизмы олигомеризации и ароматизации легких алкенов на цинксодержащих цеолитах	77
4.1 Превращение бутена-1 на цинксодержащем цеолите BEA	77
4.2 Превращение изобутена на цинксодержащих цеолитах ZSM-5 и BEA	84
4.3 Димеризация этилена на цинксодержащем цеолите ZSM-5	91

Заключение к главе 4	99
Выводы	101
Список публикаций по теме диссертации.....	103
Благодарности.....	104
Список сокращений	105
Список литературы	107
Приложение 1 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5	125
Приложение 2 – ИК-спектры образца H-ZSM-5 с адсорбированным пропиленом.....	126
Приложение 3 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$	127
Приложение 4 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$	128
Приложение 5 – ИК-спектры образцов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом.....	129
Приложение 6 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$	130
Приложение 7 – Спектры ^1H ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена, адсорбированного на цеолит $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$	131
Приложение 8 – ИК-спектры образца $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом.....	132
Приложение 9 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)бутена-1 и (2- ^{13}C)бутена-1, адсорбированных на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$	133
Приложение 10 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)бутена-1 и (2- ^{13}C)бутена-1, адсорбированных на цеолит $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$	134
Приложение 11 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)изобутена и (2- ^{13}C)изобутена, адсорбированных на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$	135
Приложение 12 – ИК-спектры образца $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ с адсорбированным изобутиеном.....	136
Приложение 13 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)изобутена и (2- ^{13}C)изобутена, адсорбированных на цеолит $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$	137
Приложение 14 – ИК-спектры $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ с адсорбированным этиленом и н-бутиеном	138

Введение

Легкие алкены (C_2-C_4), являющиеся продуктами парового крекинга сжиженного природного газа и нефти, представляют собой доступное и дешевое сырье для химической промышленности. Одними из возможных путей дальнейшей переработки легких алкенов являются олигомеризация и ароматизация. Более высокомолекулярные алкены, получаемые в процессе олигомеризации, находят широкое применение в качестве компонентов топлив [1], а также в роли добавок при производстве полимеров [2]. Ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилолы (фракция БТК), используются в производстве различных видов пластика, резины, косметических и лекарственных средств [3].

В качестве перспективных катализаторов олигомеризации и ароматизации легких алкенов активно исследуются цеолиты – кристаллические микропористые алюмосиликаты, обладающие рядом уникальных свойств. Во-первых, развитая внутренняя поверхность цеолитов, представляющая собой систему микропор с определенной топологией, обеспечивает проявление молекулярно-ситового эффекта. Во-вторых, замена структурного атома кремния на алюминий в цеолитах приводит к появлению сильных брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) вида $Si-O(H)-Al$. В-третьих, пост-синтетическое модифицирование цеолитов позволяет вводить в них различные металлсодержащие центры катионной или оксидной природы, являющиеся льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ). Таким образом, металл-модифицированные цеолиты являются бифункциональными материалами вследствие наличия как БКЦ, так и ЛКЦ.

Было показано, что введение металлсодержащих центров (Zn, Ga, Cu, Ag, Ni, In и др.) в цеолиты приводит к значительному улучшению их каталитических свойств применительно к превращению легких алкенов. В частности, металлсодержащие цеолиты обеспечивают более высокую конверсию алкена и более высокую селективность по димерам или углеводородам фракции БТК по сравнению с превращением алкенов на H-формах цеолитов [4-8]. Однако до настоящего времени продолжаются споры относительно роли металлсодержащих центров в превращении алкенов. Неизвестно, какие именно центры, БКЦ или ЛКЦ, осуществляют превращение алкенов в олигомеры и ароматические углеводороды. Также выдвигается гипотеза о синергетическом действии БКЦ и ЛКЦ, требующая экспериментального подтверждения [9]. Отсутствие исчерпывающих данных о свойствах различных типов активных центров применительно к превращению алкенов и о механизмах каталитических реакций затрудняет применение металл-модифицированных цеолитов в промышленности.

Для разработки катализаторов переработки легких алкенов в ценные химические продукты на основе металл-модифицированных цеолитов необходимо проводить комплексные и

систематические исследования механизмов реакций с применением современных экспериментальных и теоретических методов. Метод спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле с вращением образца под магическим углом (ЯМР ВМУ) является мощным инструментом для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций [10-14]. Использование реагентов, селективно меченных изотопом ^{13}C по различным положениям в молекуле, позволяет надежно устанавливать структуры поверхностных интермедиатов и продуктов реакции [15]. Метод ИК-Фурье спектроскопии (ИКС) отличается высокой чувствительностью и малой продолжительностью эксперимента (быстрой регистрацией спектров), что способствует получению информации о короткоживущих интермедиатах и начальных стадиях превращения, а также об особенностях взаимодействия адсорбированных частиц с активными центрами катализатора [16-18]. Следовательно, методы ЯМР ВМУ и ИКС могут дать комплементарную информацию о механизмах превращения легких алкенов на металлсодержащих цеолитах. В дополнение к экспериментальным методам, квантово-химические расчеты могут предоставлять информацию о геометрии адсорбированных молекул, их спектральных и энергетических характеристиках, а также о структурах переходных состояний и величине активационного барьера для отдельных стадий каталитической реакции [19, 20].

Целью данной работы является установление механизмов превращения $\text{C}_2\text{--C}_4$ алкенов на цеолитах BEA и ZSM-5, модифицированных Zn, Cu, Ag, с использованием методов ЯМР ВМУ и ИКС. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Изучение интермедиатов и путей превращения пропилена на цеолите H-ZSM-5 с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС;
- 2) Изучение интермедиатов и путей превращения пропилена на цеолите H-ZSM-5, модифицированном либо преимущественно катионами Cu^{2+} , либо оксо-кластерами $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$, с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС. Установление механизма наблюдаемых превращений, а также влияния природы медных центров на механизм наблюдаемых реакций;
- 3) Изучение интермедиатов и путей превращения пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС. Установление механизма превращения пропилена, а также роли центров Ag^+ в селективной ароматизации алкена. Изучение состояния Ag-центров в цеолитах в ходе превращения алкенов;
- 4) Изучение интермедиатов и путей превращения бутена-1 на цеолите H-BEA, модифицированном либо катионами Zn^{2+} , либо частицами ZnO, с использованием метода ^{13}C ЯМР ВМУ. Установление механизма превращения бутена-1, роли цинковых центров различной природы и БКЦ в стадиях олигомеризации и ароматизации;

- 5) Изучение интермедиатов и путей превращения изобутена на цеолитах H-ZSM-5 и H-BEA, модифицированных либо катионами Zn^{2+} , либо частицами ZnO, с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС. Установление механизма превращения изобутена, роли цинковых центров различной природы и БКЦ в стадиях олигомеризации и ароматизации;
- 6) Изучение превращения этилена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ, ИКС и квантово-химических расчетов. Установление механизма и определение энергетических характеристик для возможных путей димеризации этилена с участием центров Zn^{2+} .

Научная новизна

Впервые изучено влияние природы Zn-центров (Zn^{2+} , ZnO) и Cu-центров (Cu^{2+} , $[Cu_3O_3]^{2+}$) на превращение C_3 – C_4 алкенов на Zn- и Cu-модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA, что было достигнуто благодаря использованию образцов цеолитов, селективно модифицированных одним типом металлсодержащих центров.

Путем использования методов ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии получены экспериментальные подтверждения образованию аллильных частиц в ходе олигомеризации пропилена на Cu- и Ag- модифицированных цеолитах ZSM-5 и при олигомеризации бутенов на Zn-модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA.

Результаты работы показали, что центры $[Cu_3O_3]^{2+}$ в Cu-модифицированных цеолитах ZSM-5 осуществляют окисление пропилена в акролеин. Было показано, что ключевыми интермедиатами реакции окисления являются поверхностные частицы медь-аллила.

Впервые предложен механизм ароматизации пропилена на серебросодержащем цеолите ZSM-5 с участием центров Ag^+ . Показано, что центры Ag^+ участвуют в поглощении выделяющегося водорода.

Впервые было показано, что цеолит ZSM-5, модифицированный катионами Zn^{2+} , способен осуществлять селективную димеризацию этилена в бутен-2. С использованием комплекса спектроскопических и теоретических методов был установлен механизм димеризации этилена с участием Zn-центров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты данной работы вносят заметный вклад в понимание фундаментальных аспектов каталитического действия металл-модифицированных цеолитов и предоставляют необходимую

информацию для дальнейшей разработки активных и селективных катализаторов олигомеризации и ароматизации легких алкенов.

Методология и методы исследования

Исследование механизмов превращения C_2 – C_4 алкенов на металл-модифицированных цеолитных катализаторах проводилось с помощью комплекса методов: спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле с вращением образца под магическим углом, ИК-Фурье спектроскопия, квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов и экспериментальных методик, применением оборудования высокого класса точности, а также детальным анализом полученных данных с учетом имеющихся в литературе сведений. Достоверность полученных данных и выводов на их основе также подтверждается их опубликованием в ведущих рецензируемых изданиях в области физической химии и катализа.

Результаты диссертационной работы были представлены автором на всероссийских и международных научных конференциях:

- 1) 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (16–19 мая 2021, Новосибирск);
- 2) Catalysis: from Science to Industry: VII International School-Conference for Young Scientists (11–15 октября, 2022, Томск);
- 3) VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии» (16–18 мая 2023, Омск);
- 4) The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (3–7 июля 2023, Новосибирск).

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Механизмы ароматизации и окисления пропилена на Cu-содержащих цеолитах ZSM-5; влияние природы медных центров (Cu^{2+} , $[Cu_3O_3]^{2+}$) на механизм реакций;
- 2) Механизм ароматизации пропилена на Ag-содержащем цеолите ZSM-5;
- 3) Механизмы олигомеризации и ароматизации бутенов на Zn-содержащих цеолитах ZSM-5 и BEA; влияние природы цинковых центров (Zn^{2+} , ZnO) на механизм реакций;
- 4) Механизм димеризации этилена в бутен-2 на Zn-содержащем цеолите ZSM-5 с участием центров Zn^{2+} .

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в международных рецензируемых научных изданиях.

Личный вклад автора

Автором был проведен поиск и анализ литературных данных по теме диссертации. Автор принимала непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, а также в приготовлении образцов и проведении экспериментов методами ЯМР ВМУ и ИКС. Обсуждение полученных данных и подготовка результатов к публикации проводились автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 138 страниц. Диссертация содержит 53 рисунка, 12 таблиц и 8 уравнений. Список цитируемой литературы включает 212 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Каталитические свойства металлсодержащих цеолитов применительно к превращению алкенов

Начиная с 1980-х годов было накоплено значительное количество данных о промотирующем влиянии металлсодержащих центров на превращение легких алканов и алкенов на цеолитных катализаторах [5-7, 21-25]. Основное внимание в рамках данной работы будет посвящено обсуждению олигомеризации и ароматизации легких алкенов. Однако стоит отметить, что первой стадией превращения легких алканов на цеолитных катализаторах является дегидрирование с образованием соответствующего алкена [21], который далее может вступать в реакции олигомеризации, ароматизации и окисления. Следовательно, данные о превращении легких алканов предоставляют также информацию и о превращении легких алкенов.

Первые работы о свойствах металл-модифицированных цеолитов применительно к олигомеризации легких алкенов показали, что введение металлсодержащих центров оказывает большое влияние на состав продуктов олигомеризации, а именно на селективность по димерам и тримерам [5, 7, 26]. Было получено, что модифицирование цеолита H-ZSM-5 катионами Ni²⁺ приводит к увеличению конверсии пропилена (98 %) и селективности по димерам (80 %) по сравнению с превращением алкена на H-форме цеолита (конверсия – 20 %, селективность по димерам – 40 %) [5]. В обзорной работе [26] упоминаются данные о том, что одновременное введение Zn- и Ni-центров в цеолит H-ZSM-5 также способствует димеризации пропилена. Причем на Ni-ZSM-5 линейные гексены составляют 26,8 % от всех димеров пропилена, в то время как на H-ZSM-5 они составляют лишь 0,8 %. Аналогичный результат наблюдался для превращения этилена на Zn-модифицированном цеолите ZSM-5 – преимущественно образовывались линейные димеры (н-бутен), тогда как на H-ZSM-5 одновременно фиксировали образование линейных и разветвленных олигомеров.

Цеолиты, модифицированные различными металлсодержащими центрами (Zn, Cu, Ag, Ga, In и др.), демонстрируют перспективные каталитические свойства применительно также к ароматизации легких алкенов [24, 27]. Оно и соавторы [28] изучали превращение пропилена и бутена-1 на цеолитах H-ZSM-5 и Zn-ZSM-5. Было установлено, что модифицирование цеолита H-ZSM-5 цинковыми центрами приводит к резкому увеличению селективности по ароматическим углеводородам, представляющим собой в основном фракцию БТК (Таблица 1). Полученные результаты были объяснены тем, что цинковые центры могут отщеплять атом водорода от алкенов, образуя аллильные частицы, следовательно, механизм ароматизации пропилена и бутена-1 полностью меняется в присутствии цинковых центров. Однако

предположение об образовании аллильных частиц было сделано на основании образования бутадиена в качестве промежуточного продукта превращения бутена-1 на Zn-боросиликате, в то время как напрямую какие-либо карбанионные интермедиаты авторами не были зафиксированы.

Таблица 1 – Сравнение параметров превращения пропилена и бутена-1 на цеолитах H-ZSM-5 и Zn-ZSM-5 при 773 К [28]

Реагент	Пропилен		Бутен-1	
	H-ZSM-5	Zn-ZSM-5	H-ZSM-5	Zn-ZSM-5
Конверсия реагента (%)	93,6	97,0	92,6	99,1
Селективность по ароматическим углеводородам (%)	45,5	70,3	38,6	77,8
Содержание фракции БТК относительно всех ароматических продуктов (%)	94,4	94,3	92,3	88,7

Об активности серебросодержащих цеолитов в ароматизации легких алканов и алкенов впервые сообщалось в работе [29]. Было показано, что на цеолите Ag/H-ZSM-5 бутен-1 превращается с конверсией более 99 % и высокой селективностью по БТК (84,5 %). Было предложено, что катионы серебра являются активными центрами, осуществляющими дегидрирование алкена. Более того, общая активность в процессах дегидрирования для серебросодержащих цеолитов оказалась выше по сравнению с цинк- и галлий-модифицированными цеолитами [8]. Недавние работы по ароматизации этилена подтвердили промотирующее влияние катионов Ag^+ [8, 30]. Экспериментальные [31] и теоретические [30] исследования показали, что центры Ag^+ в цеолитах образуют прочные π -комплексы с этиленом. Однако авторы работ [8, 30] считают, что ароматизация алкена протекает с участием БКЦ цеолита, а не на центрах Ag^+ . Таким образом, не была объяснена роль серебросодержащих центров в увеличении селективности ароматизации. Также не был предложен механизм ароматизации легких алкенов на Ag-модифицированных цеолитах.

Цеолиты, модифицированные медьсодержащими центрами, активно исследуются, поскольку обладают уникальными каталитическими свойствами. В частности, Cu-цеолиты могут окислять метан в метанол с высокой селективностью (до 99 %) в относительно мягких условиях (473–573 К) [32, 33]. Центрами, осуществляющими активацию и окисление метана, являются оксо-кластеры $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ [34]. Следовательно, Cu-модифицированные цеолиты потенциально могли бы использоваться для окисления легких алкенов в эпоксиды, спирты или карбонильные соединения, представляющие собой востребованные химические соединения. В работах [35-37] был продемонстрирован потенциал медьсодержащих катализаторов в окислении пропилена.

Было получено, что оксид пропилена является основным продуктом окисления пропилена кислородом на Cu/SiO_2 при температурах ниже 500 К [37]. Оксиды меди также показали активность в окислении пропилена [38], причем на Cu_2O осуществлялось селективное парциальное окисление в акролеин, тогда как на CuO преимущественно протекало полное окисление [36]. На цеолите Cu-ZSM-5 наблюдалось образование акролеина из пропилена, с последующим окислением до карбоксильных частиц и оксидов углерода, причем кислород, по-видимому, поступал из кислород-содержащих медных кластеров [35]. В работах [35, 36] было предложено, что механизм окисления пропилена на медьсодержащих катализаторах включает в себя стадию образования аллильного интермедиата, который далее превращается в аллилалкоксидную частицу. В качестве подтверждения данной гипотезы были предложены полосы поглощения на 1454 и 1379 cm^{-1} в ИК-спектрах, которые были отнесены к поверхностным аллилмедным частицам. Однако в данном случае указанные полосы не являются характеристичными, так как наблюдаются, в том числе, для пропилена в газовом и адсорбированном состояниях [39].

В работах [6, 25, 40] было установлено промотирующее влияние медных центров в цеолитах на процессы дегидрирования и ароматизации легких алканов и алкенов. Было обнаружено, что на медьсодержащем цеолите ZSM-5 пропан подвергается дегидрированию с образованием пропилена и последующей ароматизации в бензол [25, 40]. Наблюдаемое увеличение селективности по ароматическим углеводородам в 40 раз и снижение селективности по метану в 5 раз по сравнению с реакцией на немодифицированном цеолите H-ZSM-5 в тех же условиях свидетельствуют о реализации механизма реакции, отличного от осуществляемого БКЦ на H- форме цеолита [25]. Более того, доля бензола среди ароматических продуктов составила 75,5 %, тогда как для реакции на H-ZSM-5 она была равной 43,6 %. Для превращения этилена на цеолите Cu-ZSM-5 также было получено, что введение медных центров увеличивает активность цеолитного катализатора в реакции ароматизации [6]. Предложенное объяснение перспективных каталитических свойств Cu- цеолитов касалось способности медьсодержащих центров взаимодействовать с молекулами алкенов, образуя прочные π -комплексы. Образование таких π -комплексов наблюдалось методом ИКС по сдвигу полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) для алкенов, адсорбированных на Cu- модифицированные цеолиты [41, 42]. Тем не менее, остается неясным, как Cu- центры могут осуществлять олигомеризацию и ароматизацию алкенов. В работе [25] было высказано предположение об образовании аллильных частиц в качестве интермедиатов, однако экспериментальные подтверждения этому не были получены.

Следует отметить, что способность металл-модифицированных цеолитов осуществлять селективную ди- и тримеризацию лёгких алкенов может объяснять и высокую селективность по

БТК, наблюдающуюся в ароматизации алкенов. Прайс с соавторами [43] отметили, что для селективного превращения пропилена в бензол на цеолите Cu/ZSM-5 C₆-предшественники, т.е. димеры исходного алкена, должны преобладать среди продуктов стадии олигомеризации.

Таким образом, модифицирование металлсодержащими центрами приводит к значительному изменению каталитических свойств цеолитов в отношении конверсии легких алкенов и состава получаемых продуктов. Это однозначно свидетельствует о том, что механизмы каталитических превращений на металлсодержащих цеолитах отличны от реализуемых на H-формах цеолитов. Однако данные о механизмах превращения легких алкенов и о роли различных металлсодержащих центров в данных превращениях немногочисленны.

1.2 Методы приготовления металл-модифицированных цеолитов

Наиболее распространенные методы пост-синтетического модифицирования цеолитов металлсодержащими центрами – это ионный обмен и пропитка по влагоемкости [44, 45]. Также применяются и другие методы, например, основанные на механическом смешении цеолитов с соединениями металлов [46] или на нанесении модификаторов из паров [47]. Используемый способ приготовления металл-модифицированных цеолитов оказывает влияние на природу образующихся центров, которые могут быть представлены катионами Mⁿ⁺ или M(OH)_x^{(n-x)+} в катионно-обменных позициях цеолитного каркаса (Si–O⁻–Al), оксидными частицами различных размеров (M_xO_y), оксо-кластерами ([M_xO_y]^{m+}) или смесью различных типов частиц [12, 45, 47, 48].

Методика ионного обмена включает в себя суспендирование порошка цеолита в течение нескольких часов в растворе, содержащем катионы Mⁿ⁺, при этом объем используемого раствора значительно превышает объем пор цеолита [49, 50]. После этого цеолит фильтруют, промывают, сушат и прокаливают при температуре более 673 К. Количество металла, вводимого в цеолит методом ионного обмена, ограничено числом БКЦ в составе цеолита и стехиометрией реакции обмена.

Метод пропитки по влагоемкости применяют в случаях, когда необходимо получить катализатор с большим содержанием металла [50]. Основное отличие этого метода от ионного обмена состоит в том, что объем используемого раствора соли металла приблизительно равен объему пор цеолита. Следовательно, объем пор цеолита накладывает ограничения на содержание металла в полученном образце [50]. После пропитки образец сушат при температуре 373–423 К, в результате чего из пор удаляется растворитель, а металл осаждается в виде солей или оксидов. Последующее прокаливание при температуре 773–923 К приводит к разложению солей до оксидов.

Методы ионного обмена и пропитки по влагоемкости могут приводить к формированию различных по своей природе металлсодержащих центров.

В работе [45] с помощью метода H_2 -ТПВ было показано, что введение в цеолит ZSM-5 ($Si/Al = 14,5$) цинка методом ионного обмена приводит к возникновению только катионных центров Zn^{2+} . При этом в образце Zn/ZSM-5, приготовленном методом пропитки по влагоемкости, 46 % цинка присутствовало в виде кристаллитов ZnO, а 54 % цинка стабилизировалось в виде катионов Zn^{2+} . Берндтом и соавторами [51], напротив, на основании исследований методами H_2 -ТПВ и термопрограммируемой реакции с CO было получено, что основная масса цинка, введенного в цеолит ZSM-5 ($Si/Al = 23$) методом ионного обмена, находится в форме катионов $[ZnOH]^+$. Использование метода пропитки по влагоемкости в работе [12] для приготовления Zn-модифицированного цеолита ZSM-5 ($Si/Al = 35$) привело к формированию малых оксидных кластеров в порах и больших частиц ZnO на внешней поверхности цеолитов, а также катионных центров вида Zn^{2+} или $[ZnOH]^+$.

Для медьсодержащих цеолитов, приготовленных методами ионного обмена, основными центрами, по-видимому, являются катионы Cu^{2+} [52], хотя при степени обмена более 100 % могут образовываться медные катионные кластеры [53, 54] или оксо-кластеры [55]. Также стоит отметить, что при активации медьсодержащих цеолитов в вакууме при высоких температурах может происходить частичное восстановление катионов Cu^{2+} в Cu^+ [56].

Метод ионного обмена также является наиболее распространенным для приготовления Ag-модифицированных цеолитов. Как правило, считают, что при этом образуются центры Ag^+ , локальное окружение которых в цеолите ZSM-5 активно изучалось методами EXAFS, XANES, ИКС и DFT [57-60]. Однако при больших содержаниях серебра могут формироваться частицы металлического серебра Ag^0 [60]. В отличие от вышеупомянутых работ, Тумура и соавторы получили, что метод ионного обмена преимущественно приводит к появлению кластеров вида Ag_3^+ и Ag_4^{2+} , согласно данным ЭСДО, EXAFS и квантово-химических расчетов [61].

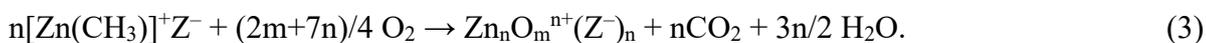
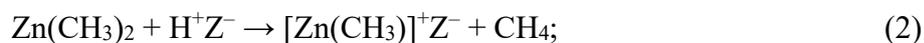
Таким образом, исследования природы металлсодержащих центров в цеолитах, модифицированных традиционными методами пропитки и ионного обмена, привели к весьма различающимся экспериментальным результатам и, как следствие, заключениям. По всей видимости, это связано с тем, что цеолиты, модифицированные описанными методами, могут содержать смесь различных типов металлсодержащих центров. Вероятно, природа этих центров и их соотношение зависят от многих параметров, в числе которых значение атомного отношения Si/Al для цеолита, использованное соотношение металл/ Al , а также конкретные условия синтеза образцов.

В качестве альтернативы традиционным методам ионного обмена и пропитки по влагоемкости были разработаны другие подходы к приготовлению металл-модифицированных цеолитов.

Метод приготовления Zn-содержащих цеолитов путем взаимодействия H-формы цеолита с парами металлического цинка был предложен Химсофом и соавторами [62] и впоследствии развит в работах Казанского [63, 64]. В рамках данного метода смесь активированного цеолита с металлическим цинком нагревают при температуре 773–800 К, в результате чего выделяется водород (H₂). Причем количество выделяющегося водорода соответствует половине количества атомов алюминия в исходном цеолите, что убедительно свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции между цинком и БКЦ цеолита (Уравнение 1, Z⁻ = Si–O⁻–Al, отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса):



Альмутаири и соавторами [47] была предложена методика модифицирования цеолита ZSM-5 оксо-кластерами [Zn_nO_m]ⁿ⁺, которая представляет собой реакцию H-формы цеолита с диметилцинком (Уравнение 2) с последующей кислородной обработкой цеолита (Уравнение 3):



Природа цинковых центров была подтверждена методами H₂-ТПВ, ИКС, спектроскопии рентгеновского поглощения и ЯМР ВМУ [47].

Методика селективного внедрения малых оксидных кластеров ZnO в поры цеолита ВЕА была описана в работе [48]. Данный способ основан на адсорбции в поры цеолита диметилцинка с последующим гидролизом. Чтобы предотвратить протекание реакции согласно Уравнению 2, БКЦ цеолита замещали на катионы Li⁺, а силанольные группы OH на внешней поверхности цеолита защищали путем обработки (CH₃)₃SiCl. В результате модифицированный цеолит ВЕА содержал только частицы (ZnO)_n, n = 2–5, что было доказано с помощью методов РФЭС, EXAFS, ПЭМ и ИСП-ОЭС [48].

Для селективного модифицирования цеолитов оксо-кластерами [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ была разработана методика, согласно которой сперва в цеолит вводят катионы Cu²⁺ методом ионного обмена, а затем цеолит подвергают обработке водным раствором аммиака [65, 66]. Как было показано методами EXAFS, ЭСДО и ¹H ЯМР ВМУ, в цеолите ZSM-5, модифицированным данным способом, медные центры представлены исключительно оксо-кластерами [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ [67].

1.3 Механизмы превращения легких алкенов с участием БКЦ цеолитов

В данном разделе будут приведены имеющиеся в литературе представления о механизмах превращения легких алкенов с участием БКЦ цеолитов. Как известно, металл-модифицированные цеолитные катализаторы, как правило, содержат в своем составе значительное количество БКЦ, представляя собой бифункциональные системы. Следовательно, чтобы делать выводы о механизмах превращения алкенов на металлсодержащих цеолитах и о роли БКЦ и ЛКЦ, необходимо соотносить получаемые результаты с характеристиками каталитических превращений на H-формах цеолитов.

При низких температурах (296–373 К) алкены полностью олигомеризуются на H-формах цеолитов, что приводит к образованию набора олигомерных продуктов, причем распределение продуктов определяется молекулярно-ситовым эффектом.

Общепринятый механизм олигомеризации алкенов на БКЦ цеолитов схематично представлен на Рисунке 1 [17, 68-70]. Первая стадия представляет собой взаимодействие двойной связи алкена с БКЦ с образованием адсорбционного π -комплекса [16]. Следующая стадия – это протонирование двойной связи алкена согласно правилу Марковникова, приводящее к образованию карбениевого иона или ковалентно связанного поверхностного алкоксида. Последующее взаимодействие катионного или алкоксидного интермедиата с другой молекулой алкена дает адсорбированный димерный продукт, который далее аналогичным образом может превращаться в более высокомолекулярные алкены [10]. Адсорбированные интермедиаты в реакционных схемах обычно представляют либо в катионной форме [5, 69-72], либо в форме поверхностных алкоксидов [16, 17]. Кроме того, в квантово-химическом исследовании Свелле и соавторов [73] была изучена возможность реализации согласованного пути, предполагающего одновременное протонирование алкена и образование связи C–C, в отличие от стадийного пути (образование алкоксида с последующим образованием связи C–C). Однако оба реакционных пути имели сопоставимые по величине активационные барьеры, и окончательный вывод о предпочтительности одного из них не был сделан.

Другой дискуссионный вопрос касается стабильности карбениевого иона: представляет ли он относительно стабильный промежуточный продукт (интермедиат) или образуется только как переходное состояние? Квантово-химические расчеты, выполненные Казанским [74], показали, что адсорбированные карбениевые ионы являются лишь переходными состояниями в элементарных стадиях превращений алкенов. В более позднем теоретическом исследовании Кормы и соавторов [75] были получены аналогичные результаты, однако было показано, что трет-бутильный катион, являясь исключением, может образовываться как истинный промежуточный

продукт реакции при определенных условиях (например, локальная геометрия центра). Недавнее исследование Зауэра и соавторов [76] также показало, что третичные карбениевые ионы являются метастабильными частицами, в то время как неразветвленные карбениевые ионы не стабилизируются в качестве локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии и могут представлять собой только седловые точки (переходные состояния). С использованием методов *ab initio* статического моделирования и молекулярной динамики в работе [77] было обнаружено, что при высоких температурах (773 К) карбениевые ионы могут быть достаточно стабильными, однако при низких температурах (323 К), релевантных для олигомеризации с участием БКЦ цеолитов, наиболее стабильны поверхностные алкоксиды, а также третичный карбениевый ион. Таким образом, квантово-химические расчеты предсказывают, что, за исключением третичных карбениевых ионов, стабильными частицами, образующимися при протонировании алкена на БКЦ, должны быть поверхностные алкоксиды, а не адсорбированные карбениевые ионы.

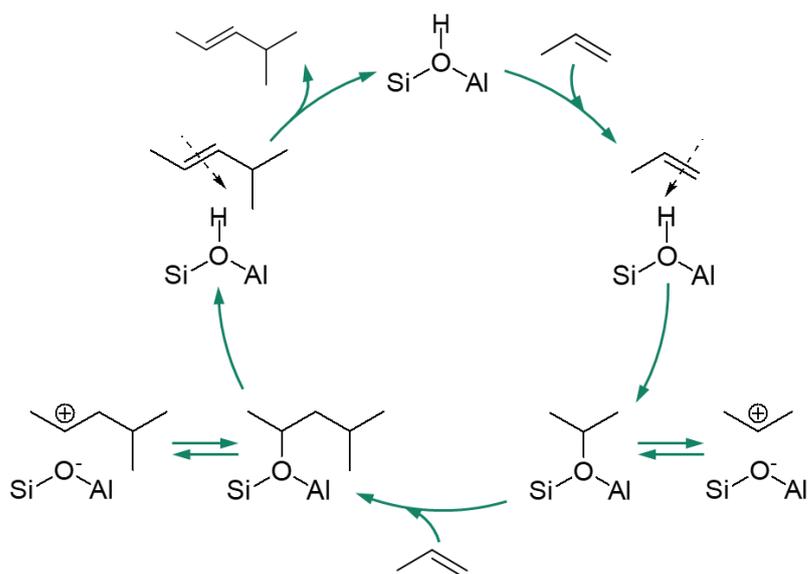
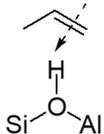
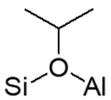
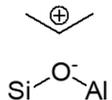
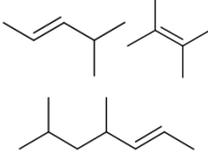


Рисунок 1 – Механизм олигомеризации алкенов с участием БКЦ цеолитов [10]; схема взята из работы [78]

Если говорить об экспериментальных методах, которые применяются для исследования механизмов превращения алкенов на Н-формах цеолитов, то к наиболее часто используемым относятся ЯМР ВМУ и ИКС. Спектроскопические характеристики интермедиатов и продуктов олигомеризации алкенов, служащие индикаторами протекания реакции на БКЦ, представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Спектральные характеристики интермедиатов и продуктов, которые могут образовываться при олигомеризации алкенов с участием БКЦ цеолитов; R – алкильный заместитель

Интермедиат или продукт	π -Комплекс алкена с БКЦ	Поверхностный алкоксид	Карбениевый ион	Олигомерные алкены
Структура				
Параметры в спектре ^{13}C ЯМР	Сдвиг сигнала $>\text{C}=\text{C}$ в слабое поле на 12–16 м.д. [79]	Характерный сигнал от фрагмента $\text{C}-\text{O}$ на 80–90 м.д. [10, 80]	В растворе характерный сигнал фрагмента $-\text{C}^+(\text{H}/\text{R})-$ на 320–340 м.д. [81, 82]	Сигналы на 10–13 м.д. ($-\text{CH}_3$), 22–24 м.д. ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 30–33 м.д. ($-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$) и 130–140 м.д. ($-\text{C}(\text{H}/\text{R})=$) [10, 79]
Параметры в ИК-спектре	Одновременный сдвиг полос поглощений $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ в красную область на 11–20 и 100–600 cm^{-1} , соответственно [16, 17]	Полоса $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ на 1200–950 cm^{-1} [83] перекрывается с полосами поглощения цеолитного каркаса, а полосы $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ на 1400–1500 cm^{-1} [84] могут перекрываться с полосами $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ других углеводородных частиц, включая алкены	В растворе полосы поглощения на 1300 cm^{-1} и 1400–1500 cm^{-1} [85], которые могут перекрываться с полосами поглощения других углеводородных частиц, включая алкены	Полосы поглощения валентных и деформационных колебаний на 2970–2860 и 1400–1360 cm^{-1} , соответственно [86], которые не присущи алкену-реагенту

Образование π -комплекса алкена с БКЦ надежно детектируется методом ИКС по красному смещению полос поглощения валентных колебаний связи $C=C$ ($\nu_{C=C}$) алкена (относительно газа) и связи $O-H$ (ν_{O-H}) групп $Si-O(H)-Al$ [17]. Методом ^{13}C ЯМР ВМУ данные комплексы обычно не обнаруживаются, однако в работе [79] наблюдали сдвиг сигнала от центрального атома изобутена в слабое поле при 143–273 К, что было объяснено образованием π -комплекса алкена с БКЦ. Что касается вопроса о существовании протонированных алкенов в форме карбениевых ионов или алкоксидов, метод ЯМР ВМУ, по всей видимости, является наиболее эффективным инструментом для идентификации этих типов частиц. В спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ карбениевые ионы в растворе проявляют сигнал на 320–340 м.д. [81, 82], тогда как поверхностные алкоксиды имеют характерный сигнал на 70–90 м.д. [10, 80]. ИК-Фурье спектроскопия не может быть использована для однозначной идентификации любого из этих интермедиатов вследствие перекрывания их характерных полос поглощения с полосами от других углеводородов и каркаса цеолита (Таблица 2). Образование алкоксидов действительно было обнаружено методом ^{13}C ЯМР ВМУ для превращения этилена [80] и пропилена [10] на цеолитах H-ZSM-5 и H-Y, соответственно. Напротив, карбениевые ионы, получаемые при протонировании алкенов на БКЦ цеолитов, не были зафиксированы экспериментально. Следует отметить, что изучение реакции изобутена на H-Y и H-ZSM-5 при 143–293 К не привело к обнаружению ни карбениевых ионов, ни поверхностных алкоксидов [79], что не согласуется с результатами квантово-химических расчетов относительно стабильности адсорбированных трет-бутильных катионов [75]. Вероятно, карбениевые ионы не были обнаружены из-за чрезвычайно малого времени жизни, что делает их невидимыми для существующих спектральных методов. Однако были предложены способы косвенного детектирования карбениевых ионов путем их взаимодействия с ацетонитрилом [87] или аммиаком [88], что приводит к образованию более устойчивых катионов (положительный заряд локализован на атоме N), наблюдаемых методом ^{13}C ЯМР ВМУ.

При повышении температуры реакции ($T > 473$ К) олигомеры алкенов подвергаются ароматизации на H-формах цеолитов. При этом параллельно происходит образование легких алканов, причем наблюдаемое отношение алканы/ароматика составляет 3 [24]. Одновременное образование ароматических продуктов и легких алканов объясняется в рамках механизма сопряженной полимеризации, предложенного Ипатьевым и Пайнсом для превращения бутенов и более высокомолекулярных алкенов в концентрированной серной кислоте [89, 90]. Ключевыми интермедиатами, индикаторами процесса сопряженной полимеризации, являются циклопентенильные катионы, как было обнаружено в работе [91]. Образование циклопентенильных катионов неоднократно наблюдалось в ходе превращения C_2-C_4 алкенов на H-формах цеолитов с помощью спектроскопии ^{13}C ЯМР ВМУ по характерным сигналам на ~ 150

и ~250 м.д. [10, 11, 72]. Механизм сопряженной полимеризации, схематично представленный на Рисунке 2, включает в себя стадии дегидрирования путем межмолекулярного переноса водорода с участием карбениевых ионов и циклизации.

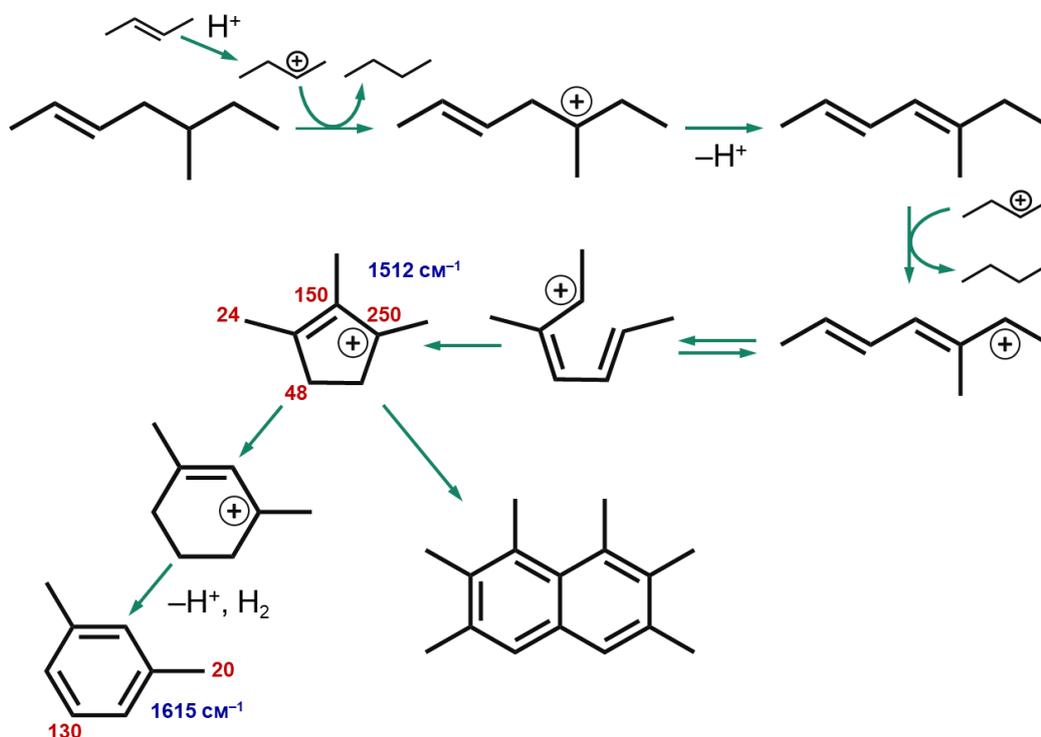


Рисунок 2 – Механизм сопряженной полимеризации [69, 72]; красным цветом отмечены химические сдвиги (^{13}C), соответствующие циклопентенильному катиону и моноароматическому углеводороду по данным [11]; синим цветом отмечены характерные полосы поглощения в ИК-спектрах указанных соединений по данным [92, 93]

1.4 Механизмы превращения легких алкенов с участием металлсодержащих центров в цеолитах

Образование π -комплекса

Аналогично взаимодействию алкенов с БКЦ, на металл-модифицированных цеолитах также происходит образование π -комплексов алкенов с металлсодержащими центрами [42, 94-96]. Причем данные комплексы могут быть стабильными при комнатной температуре, что позволяет легко детектировать их методами ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС.

В ИК-спектрах образование π -комплексов алкенов с металлсодержащими центрами наблюдается по красному смещению полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ относительно газообразного алкена. Так, пропилен в газовой фазе характеризуется полосой поглощения $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ на 1653 см^{-1} [97]. Для пропилена, адсорбированного на металл-модифицированных цеолитах, данная полоса

наблюдается на 1635 см^{-1} (Na-ZSM-5 [98]), 1600 см^{-1} (Co-BEA [99]), 1588 см^{-1} (Zn-ZSM-5 [96]), $1575\text{--}1594\text{ см}^{-1}$ (AgY [94]) и $1540\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ (CuY [94], CuX [42]). Стоит отметить, что величина красного смещения полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ может быть связана со стабильностью π -комплекса. Например, в работе [31] была получена корреляция величины красного смещения полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и теплоты адсорбции этилена на серии металл-модифицированных цеолитов X. Однако в недавней работе [100] на примере адсорбции пропилена на серии металлсодержащих цеолитов ZSM-5 было показано, что прямой корреляции этих параметров следует избегать, так как возможны различные механизмы образования связи между алкеном и катионом металла.

В спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ образование π -комплексов алкенов с металлсодержащими центрами приводит к сдвигу сигналов от $\text{C}=\text{C}$ фрагмента молекулы алкена по сравнению с сигналами, характерными для алкена в растворе. Так, пропилен в растворе CDCl_3 имеет следующие химические сдвиги в спектре ^{13}C ЯМР: 116 м.д. для группы $=\text{CH}_2$, 133 м.д. для группы $-\text{C}(\text{H})=$ и 19 м.д. для группы $-\text{CH}_3$ [101]. При адсорбции пропилена на цинксодержащие цеолиты ZSM-5 и BEA сигнал от центрального атома существенно сдвигается в слабое поле (170 м.д.), в то время как сигнал от группы $=\text{CH}_2$ смещается в сильное поле (109 м.д.), при этом положение сигнала от метильной группы не меняется. Возможно, данные спектральные характеристики несут информацию об электронном строении π -комплексов в соответствии с концепцией σ - и π -связи, обсуждаемой в работах [95, 102, 103].

Олигомеризация с участием металлсодержащих центров

Как обсуждалось в разделе 1.1, введение металлсодержащих центров в цеолитные катализаторы может существенно изменять состав продуктов олигомеризации алкена, приводя к высокой селективности по димерам. Следовательно, механизм олигомеризации на металл-модифицированных цеолитах отличается от соответствующего механизма с участием БКЦ на H-формах цеолитов (Рисунок 1). Предложенные в литературе механизмы димеризации алкенов с участием металлсодержащих центров можно разделить на несколько категорий, исходя из природы интермедиата, обеспечивающего рост углеводородной цепи: алкил, винил, аллил и металлацикл.

Алкильный механизм

Классическим примером алкильного механизма является координационный механизм Косси-Арлмана, реализуемый для гомогенной полимеризации алкенов на катализаторах Циглера-Натта [104]. В этом случае рост углеводородной цепи происходит путем встраивания молекулы алкена по связи металл-углерод в металл-алкильном фрагменте. Такой механизм широко обсуждается в рамках олигомеризации $\text{C}_2\text{--C}_4$ алкенов на Ni-модифицированных цеолитах

(Рисунок 3) [105-107]. Однако остается неясным, как осуществляется стадия инициирования, т.е. образование никель-алкильного фрагмента или первой связи Ni–C. Координационный механизм в гомогенном катализе всегда подразумевает наличие сокатализатора – алкилалюминия, необходимого для образования первой связи металл-углерод. Поскольку Ni-модифицированные цеолиты не требуют каких-либо сокатализаторов для осуществления олигомеризации алкенов, необходимо предложить другой механизм инициирования цикла Косси-Арлмана.

Например, должна образоваться частица вида $[\text{Ni-H}]^+$, чтобы обеспечить образование алкила при взаимодействии с алкеном. В работе [105] обсуждаются два гипотетических механизма, объясняющих образование активных частиц $[\text{Ni-H}]^+$ для димеризации этилена на Ni-SSZ-24: (1) реакция между Ni^0 и БКЦ; (2) образование никель-винильной частицы с последующим встраиванием молекулы этилена и десорбцией бутадиена, приводящей к образованию центра $[\text{Ni-H}]^+$. Первый путь, несмотря свою энергетическую предпочтительность согласно DFT-расчетам, вряд ли играет значительную роль, поскольку никелевые центры в цеолит вводят преимущественно методом ионного обмена и, как следствие, основными частицами являются катионы Ni^{2+} , а не центры Ni^0 [107]. В работе [108] сообщалось об обнаружении никель-винильных частиц, образующихся из этилена на цеолите Ni-BEA по данным ИКС (характеристические полосы поглощения на 3015, 1602 и 1411 cm^{-1}). На основании этого наблюдения авторами был предложен путь образования центра Ni–H посредством окислительного присоединения этилена к центру Ni^{2+} с образованием частиц винил-гидрид-Ni [108]. Однако такая реакция подразумевает изменение степени окисления никеля с +2 на +4, которая является нехарактерной и нестабильной [105].

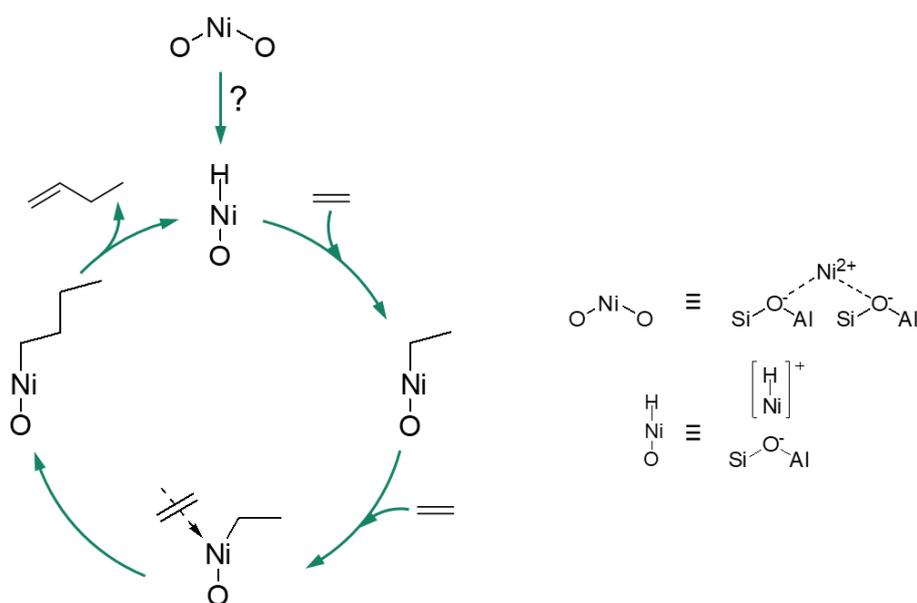


Рисунок 3 – Механизм димеризации этилена на Ni-модифицированном цеолите по схеме Косси-Арлмана [105]; схема взята из работы [78]

Таким образом, единого мнения о механизме олигомеризации алкенов на Ni-модифицированных цеолитах пока нет. Аналогично никельсодержащим цеолитам, для олигомеризации этилена и пропилена на центрах Zn^{2+} и Ga^{3+} , нанесенных на SiO_2 , также был предложен механизм Косси-Арлмана с иницированием цикла через последовательное образование винильной частицы и бутадиена [109]. Тем не менее, существующие данные в достаточной степени противоречивы. Если винильные частицы являются наблюдаемыми интермедиатами, то можно предположить, что они осуществляют димеризацию по винильному пути (обсуждается далее), а не только обеспечивают инициацию алкильного механизма. Поэтому необходимы дальнейшие исследования, направленные на установление механизма олигомеризации легких алкенов на Ni-модифицированных цеолитах и родственных системах.

Винильный механизм

Димеризация по винильному механизму подразумевает, что удлинение углеводородной цепи происходит за счет встраивания алкена по связи металл-углерод в металл-винильном интермедиате, образованном из алкена на металлсодержащем центре. Такой механизм в основном обсуждается только для димеризации этилена, поскольку диссоциативная адсорбция этилена на металлсодержащем центре может дать винильную частицу, тогда как более высокомолекулярные алкены при диссоциации связи C–H могут образовывать аллильные частицы, превосходящие винильные по стабильности.

Квантово-химическое исследование Пидько и соавторов [110] показало возможность олигомеризации легких алкенов на Ga-центрах, вопреки общепринятому представлению, что на Ga-содержащих цеолитах все превращения алкенов происходят только с участием БКЦ. В данной работе были изучены пути анионной димеризации этилена на изолированных центрах Ga^+ цеолита Ga-ZSM-5. Сначала была рассмотрена диссоциация связи C–H в этилене на центре Ga^+ с образованием частицы винил-гидрид-Ga, при этом галлий изменял степень окисления на +3. Однако было обнаружено, что данная реакция имеет чрезвычайно высокий активационный барьер (300 кДж/моль), фактически являясь кинетически запрещенной. В результате был предложен другой путь, основанный на адсорбции двух молекул этилена на одном центре Ga^+ с последующим переносом водорода между адсорбированными молекулами (Рисунок 4). В результате образуется частица винил-этил-Ga, при этом галлий формально переходит в состояние +3. Было предсказано, что дальнейший рост углеводородной цепи происходит за счет встраивания другой молекулы этилена в винильный фрагмент (Рисунок 4), а не в этильный, что, по-видимому, связано со стерическими ограничениями.

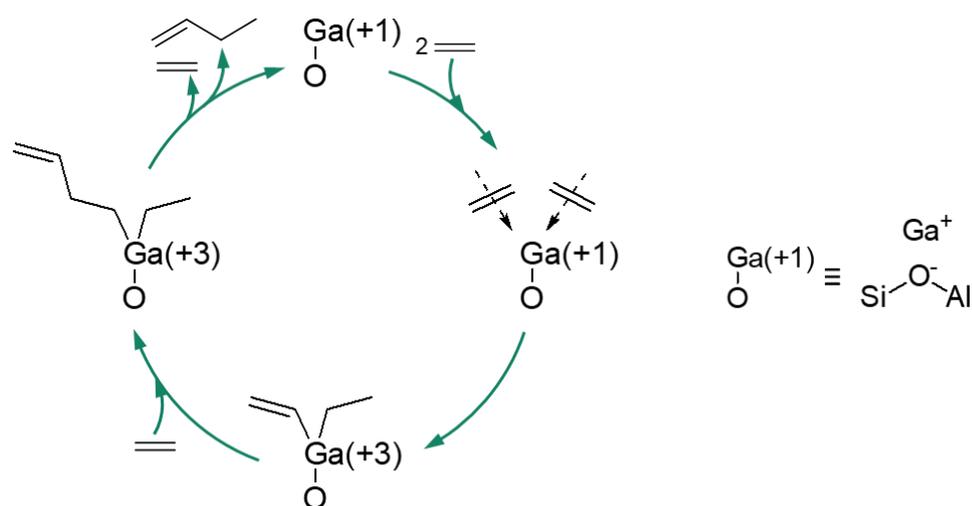


Рисунок 4 – Механизм димеризации этилена на центре Ga^+ в Ga-модифицированном цеолите [110]; в скобках указана формальная степень окисления галлия; схема взята из работы [78]

Экспериментальные подтверждения реализации винильного механизма на Ga-модифицированных цеолитах не представлены в литературе. Напротив, изучение ароматизации пропана на цеолите Ga-ZSM-5 методом ^{13}C ЯМР ВМУ выявило лишь образование интермедиатов, образующихся из алкенов на БКЦ, в частности, циклопентенильных катионов [14]. Поэтому вопрос о возможности осуществления олигомеризации алкенов Ga-центрами в цеолитных катализаторах остается открытым.

Аллильный механизм

Аллильный механизм, который может быть реализован для олигомеризации пропилена и более высокомолекулярных алкенов, подразумевает рост углеводородной цепи за счет встраивания молекулы алкена по связи металл-углерод в металл-аллильном интермедиате. Начиная с ранних работ, посвященных превращению легких алканов и алкенов на металл-модифицированных цеолитах, выдвигались гипотезы об образовании аллильных частиц из алкенов и об осуществлении анионной олигомеризации, несмотря на отсутствие подтверждающих спектроскопических данных [25, 28]. В работах Оно и соавторов, посвященных ароматизации легких алкенов на Zn- и Ga-модифицированных цеолитах ZSM-5 [4, 24], высказывались предположения о возможной активации алкенов на Zn- и Ga-центрах путем образования аллильных частиц. В дальнейшем эти частицы могли осуществлять димеризацию путем соединения двух аллильных фрагментов, однако авторы полагали, что олигомеризация на БКЦ является более вероятной [24]. В работе [111] наблюдали увеличение селективности по бензолу при превращении пропилена на цеолитах ZSM-5, модифицированных катионами щелочных металлов, по сравнению с реакцией пропилена на H-ZSM-5. В связи с этим был предложен механизм, включающий аллильные карбанионные интермедиаты, образующиеся на

парных центрах M^+-O^- ($M = Li, Na, K, Cs$). Аналогичная гипотеза была выдвинута Каназиревым и Прайсом [25], которые предположили, что пропилен может образовывать аллильные интермедиаты на Cu-центрах, введенных в цеолит ZSM-5, с последующей олигомеризацией либо за счет соединения двух аллильных частиц, либо за счет взаимодействия алкена с аллильными частицами. Тем не менее, следует отметить, что присутствующая в ряде работ гипотеза о димеризации через соединение двух аллильных частиц вызывает сомнение. А именно, аллильный фрагмент имеет карбанионную природу, поэтому реакция между двумя отрицательно заряженными атомами углерода маловероятна. Более того, соединение двух аллилов, по всей видимости, привело бы к образованию диена, а не алкена в качестве продукта.

Первые спектроскопические доказательства образования аллильных интермедиатов из алкенов на цеолитных катализаторах были получены Ивановой и соавторами [112]. Для реакции пропилена на Zn-ZSM-5 сигналы на 92 и 140 м.д. в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ и полоса поглощения (валентное колебание фрагмента $C=C-C$, ν_{CCC}) на 1560 см^{-1} в ИК-спектрах были отнесены к делокализованным карбанионным интермедиатам, что указывало на олигомеризацию пропилена по анионному пути с участием Zn-центров. В недавней работе сообщалось об образовании схожих интермедиатов в ходе превращения пропилена на цеолитах Zn-ZSM-5 и Zn-BEA [96]. Следует отметить, что аллильные частицы могут иметь различную структуру по типу связывания: σ (η^1), π (η^3) и σ,π (η^1, η^2) [113]. Данные типы аллильных частиц характеризуются различными сигналами в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ [15, 113], хотя диапазон характерных химических сдвигов обширен, что затрудняет идентификацию поверхностных металл-аллилов. Другим свидетельством образования аллильных частиц может быть образование БКЦ при диссоциативной адсорбции алкенов, что может быть зафиксировано методом ИКС [96]. Однако из-за адсорбции алкенов и других углеводородов на БКЦ валентные колебания O-H часто возмущаются, вызывая красное смещение и уширение соответствующих полос поглощения [16, 17], что усложняет анализ соответствующих ИК-спектров.

На Рисунке 5 представлен механизм аллильной олигомеризации пропилена на Zn-модифицированных цеолитах с участием цинковых центров, предложенный в работе [96].

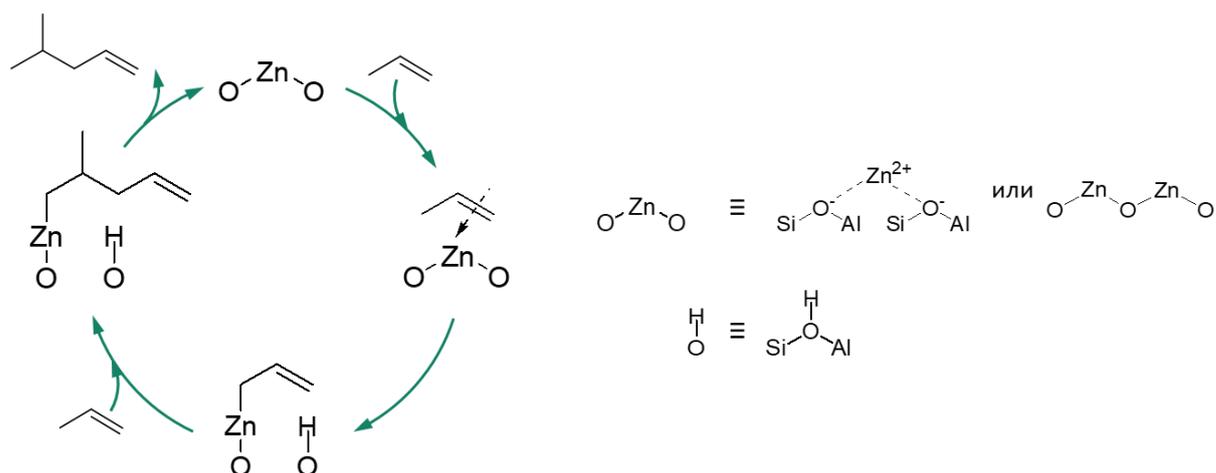


Рисунок 5 – Механизм олигомеризации пропилена на Zn-модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA [96]; цинковые центры представлены либо катионами Zn^{2+} , либо небольшими кластерами ZnO; схема взята из работы [78]

Механизм с участием металлациклов

Механизмы олигомеризации с участием металлациклов в качестве интермедиатов, известные по процессам гомогенного катализа [114], также рассматриваются в контексте олигомеризации легких алкенов на металл-модифицированных цеолитах. Особенностью данного типа механизмов является необходимость изменения степени окисления металла на две единицы при присоединении молекулы алкена и образовании металлацикла [114]. Для Ni-модифицированных цеолитов ведутся дискуссии о доминирующем механизме олигомеризации алкенов: координационном (Косси-Арльман, Рисунок 3) или с участием металлациклов (Рисунок 6). В работе [105] была поставлена задача по установлению наиболее предпочтительного механизма димеризации этилена на Ni-цеолитах методом периодических DFT-расчетов. Было получено, что механизм с участием металлациклов на Ni-центрах (Ni^{2+} и Ni^+) цеолита SSZ-24 энергетически невыгоден, так как образование ключевого пятичленного интермедиата является эндотермическим процессом с высокой энергией активации (> 110 кДж/моль). Сравнение энергетических профилей механизма с участием металлациклов и координационного механизма Косси-Арльмана показало, что для катализатора Ni-SSZ-24 предпочтителен последний. Нестабильность металлациклов, образующихся на центрах Ni^+ и Ni^{2+} , и высокую энергию активации для их образования авторы [105] обоснованно связывают с нестабильностью соответствующих высоких степеней окисления никеля (+3 и +4). Расчет энергетического профиля для димеризации этилена с участием металлациклов на центре Ti^{2+} показал, что ключевой интермедиат образуется по экзотермической реакции с низким активационным барьером (26 кДж/моль), поскольку +4 является характерной и стабильной степенью окисления для титана [105]. В этой связи, предложенный Боннингом и соавторами

механизм димеризации этилена на цеолите Zn-ZSM-5 с участием металлациклов, маловероятен вследствие нестабильности цинка в степени окисления +4 [115]. Таким образом, механизм димеризации этилена на цинксодержащих цеолитах требует дальнейшего прояснения.

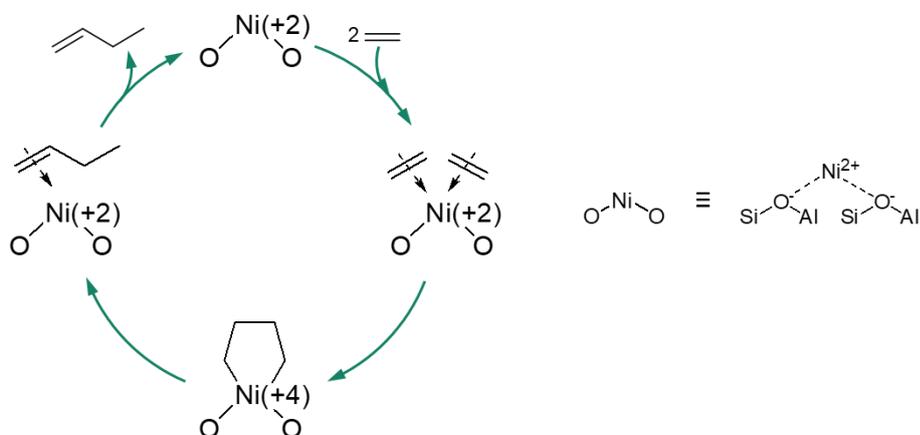


Рисунок 6 – Механизм олигомеризации этилена на Ni-модифицированных цеолитах с участием металлациклов [105]; в скобках указана формальная степень окисления никеля; схема взята из работы [78]

Механизм тримеризации

Описанные выше механизмы (алкильный, винильный, аллильный, с участием металлациклов) объясняют, как происходит димеризация алкенов на металл-модифицированных цеолитах. Дальнейший рост углеводородной цепи может происходить следующим образом. Ожидается, что для алкильного (координационного) пути и механизма с участием металлациклов образование тримерных частиц будет происходить посредством встраивания молекулы алкена по связи металл-углерод в ациклическом или циклическом металл-алкильных фрагментах, что приведет к росту алкильной цепи или металлацикла [105, 114]. Для винильного и аллильного путей возможно два варианта, представленные на Рисунке 7. С одной стороны, молекула алкена может встраиваться по связи металл-углерод в димерном интермедиате (Рисунок 7а). С другой стороны, димер может десорбироваться с металлсодержащего центра с последующей диссоциативной адсорбцией на том же или другом центре с образованием металл-аллильных частиц, которые могут далее взаимодействовать с другой молекулой алкена (Рисунок 7б). Тримеризация и дальнейшая олигомеризация алкенов, протекающие по одному из описанных путей, могут быть стерически затруднены из-за размера олигомерных интермедиатов, поскольку происходят в поре цеолита ограниченного объема. Это может объяснять наблюдаемую в каталитических экспериментах преимущественную димеризацию алкенов на металл-модифицированных цеолитах.

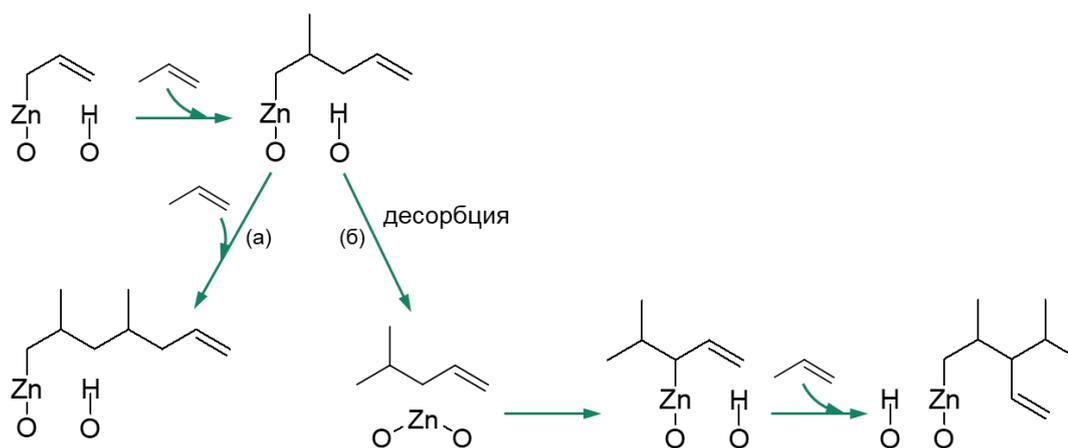


Рисунок 7 – Возможные механизмы тримеризации алкена на Zn-модифицированных цеолитах: через встраивание алкена в алкильный интермедиат (а) или в аллильный интермедиат (б) [78]

Ароматизация с участием металлсодержащих центров

В ряде работ отмечалось, что активация алкенов и олигомеризация на цеолитных катализаторах осуществляются на БКЦ, в то время как металлсодержащие центры участвуют в более поздних стадиях образования ароматических углеводородов из олигомеров [4, 112, 116, 117].

Так, Оно и соавторы [4] отмечали, что при превращении пропилена на Zn- и Ga-модифицированных цеолитах ZSM-5 алканы не образуются параллельно с ароматическими углеводородами, как это происходит на H-формах цеолитов. Следовательно, механизм ароматизации на металлсодержащих цеолитах отличен от механизма сопряженной полимеризации и, вероятно, связан с дегидрированием алкенов на Zn- и Ga-центрах. При этом бензол может образоваться путем сочетания двух аллильных фрагментов с последующим дегидрированием [4].

В работе [116] сравнивали превращение этилена и пропилена на цеолитах H-ZSM-5 и Ga-ZSM-5. Было получено, что до момента образования ароматических углеводородов наблюдаемые конверсия и распределение продуктов для двух цеолитов одинаковые. Данное наблюдение привело авторов к выводу, что Ga-центры не осуществляют олигомеризацию алкенов и не изменяют свойства соседних БКЦ [116]. Было сделано предположение, что ключевая роль Ga-центров в процессе ароматизации алкенов состоит в дегидрировании олигомерных алкенов с образованием диенов, которые далее подвергаются процессам циклизации с участием БКЦ.

Аналогичным образом, в работе [117] утверждалось, что в превращении бутена на цеолите Ga-ZSM-5 стадия олигомеризации осуществляется БКЦ, несмотря на то, что наблюдалось предпочтительное образование димеров. В то же время значительное снижение отношения

алканы/ароматика до значения < 1 (для ароматизации на H-форме цеолита алканы/ароматика = 3) означает, что на Ga-содержащем цеолите ароматические углеводороды образуются путем прямой дегидроциклизации олигомеров на Ga-центрах, возможно, при одновременном участии БКЦ [117].

В ранее упомянутой работе Ивановой и соавторов [112] с помощью методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС наблюдали образование карбанионных поверхностных интермедиатов в ходе превращения пропана и пропилена на Zn-ZSM-5. Соответственно, авторами был сделан вывод как о протекании олигомеризации на Zn-центрах по аллильному механизму, так и о возможном участии цинковых частиц в более поздних стадиях процесса ароматизации. Также было высказано предположение о том, что стабилизация ненасыщенных полиеновых интермедиатов на центрах Zn^{2+} может предотвращать протекание реакций крекинга и способствовать повышению селективности по БТК.

Синергетическое действие металлсодержащих центров и БКЦ

В некоторых работах предлагалась концепция синергетического действия металлсодержащих центров и БКЦ, согласно которой оба типа центров функционируют совместно, приводя к наблюдаемым изменениям в активности и селективности металл-модифицированных цеолитных катализаторов.

В работе [118] наблюдали димеризацию этилена в бутен-1 на цеолите Ni-Na-Y, содержащем остаточные БКЦ, с селективностью 70–80 %. Полная нейтрализация БКЦ в образце Ni-Na-Y приводила к потере активности. Цеолиты Na-Y и H-Na-Y, не содержащие никель, также были неактивны в димеризации этилена. Следовательно, был сделан вывод о необходимости присутствия как Ni-центров, так и БКЦ для достижения максимальной активности и селективности. Было предложено, что при близком взаиморасположении никелевых центров и БКЦ образуется центр вида $\text{Ni}^{+} \cdots \text{H}^{+}$, обеспечивающий образование этильного интермедиата при взаимодействии с этиленом и дальнейшую димеризацию по алкильному пути [118]. Однако присутствие никеля в состоянии Ni^{+} не было доказано экспериментально.

В недавнем исследовании олигомеризации этилена на Ga-модифицированном цеолите ZSM-5 была поставлена задача установить роль Ga-центров в превращении алкенов [9]. Сравнение реакции этилена на цеолитах Ga-ZSM-5 и H-ZSM-5 показало, что в присутствии центров $[\text{GaH}]^{2+}$ и $[\text{Ga}(\text{H})_2]^{+}$ скорость расходования этилена увеличивается в 9–13 раз для разных соотношений Ga/Al в образцах. Одновременно скорость накопления бутенов увеличивается в 13–22 раза, гексенов – в 16–29 раз. Селективности по бутенам и гексенам возрастают в 1,5 раза для Ga-ZSM-5 по сравнению с превращением этилена на H-ZSM-5. При замене всех БКЦ в образце

Ga-ZSM-5 на NH_4^+ катализатор существенно теряет в активности, однако селективность по бутенам становится равной 94 %. Так как исследование интермедиатов превращения этилена на Ga-ZSM-5 и H-ZSM-5 методом ИКС показало образование одних и тех же поверхностных частиц во всех случаях, был сделан вывод о том, что реакция протекает на БКЦ согласно карбений-ионному механизму. Увеличение каталитической активности и селективности по бутенам и гексенам было объяснено кооперативным эффектом – совместным действием Ga-центров и БКЦ. Однако природа такого эффекта не была установлена. Предположение о том, что Ga-центры увеличивают кислотность рядом расположенных БКЦ, не подтвердилось по данным NH_3 -ТПД [9]. Остается неясным, как именно введение галлиевых частиц в цеолитный катализатор способствует улучшению каталитических свойств металл-модифицированных цеолитов.

Таким образом, до сих пор не был предложен возможный механизм синергетического действия металлсодержащих центров и БКЦ применительно к превращению легких алкенов на цеолитных катализаторах.

1.5 Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле

Метод спектроскопии ЯМР основан на резонансных переходах между энергетическими уровнями ядер атомов с ненулевым спином во внешнем магнитном поле. Образец облучают радиочастотным импульсом, после чего регистрируют спад магнитной индукции ядерных спинов, Фурье-преобразование которого позволяет получить спектр ЯМР.

Регистрация спектров ЯМР в твердом теле осложняется рядом факторов. Во-первых, отсутствие быстрого движения молекул, характерного для жидких веществ, приводит к значительному уширению спектральных линий за счет эффектов диполь-дипольного взаимодействия и анизотропии химического сдвига. Во-вторых, в случае образцов с разбавленными спинами (например, ^{13}C) возникают проблемы, связанные с чувствительностью, т. е. с отношением сигнал/шум в спектре, а также с большими временами спин-решеточной релаксации [119].

Для получения спектров высокого разрешения в твердом теле применяют методику вращения образца под «магическим» углом (ВМУ, англ., MAS – magic angle spinning). Вращение образца под углом $54,74^\circ$ к вектору внешнего магнитного поля приводит к усреднению диполь-дипольных взаимодействий до нуля и устранению влияния анизотропии химического сдвига (Рисунок 8). В результате достигается значительное сужение спектральных линий. Стоит отметить, что при вращении образца с частотой, не превышающей ширину линии в статическом спектре, в спектрах ЯМР ВМУ наблюдаются боковые полосы вращения. Это дополнительные

спектральные линии, которые расположены на расстоянии, кратном частоте вращения образца, от основного сигнала, соответствующего изотропному химическому сдвигу.

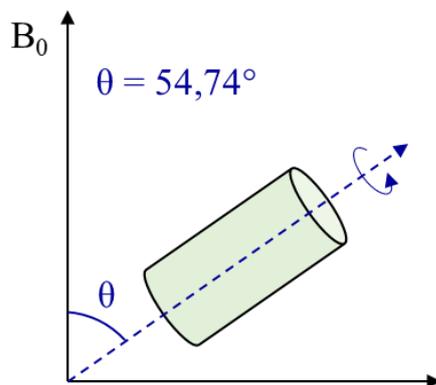


Рисунок 8 – Схема эксперимента ЯМР ВМУ – образец в роторе вращают под «магическим» углом $\theta = 54,74^\circ$ по отношению к внешнему магнитному полю B_0 [119]

Для повышения чувствительности при записи спектров ^{13}C ЯМР ВМУ применяют методики спиновой развязки (англ., decoupling) и кросс-поляризации (КП, англ., cross polarization) [119].

Спиновая развязка для подавления спин-спинового взаимодействия ядер ^1H и ^{13}C достигается путем интенсивного облучения образца на резонансной частоте протонов во время регистрации спада магнитной индукции по каналу ^{13}C . При этом в спектрах наблюдается слияние мультиплетов в синглеты.

Методика кросс-поляризации основана на переносе намагниченности от ядер ^1H к ядрам ^{13}C путем приложения радиочастотных полей B_1 и B_2 на резонансных частотах ^1H и ^{13}C , соответственно, с соблюдением условия Хартманна-Хана (Уравнение 4), постулирующего равенство частот прецессии магнитных моментов ядер ^1H и ^{13}C :

$$\gamma_{\text{H}}B_1 = \gamma_{\text{C}}B_2, \quad (4)$$

где γ_{H} и γ_{C} – гиромагнитные отношения протона и углерода-13, соответственно.

Метод ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ является чрезвычайно информативным инструментом при исследовании механизмов превращения углеводов на гетерогенных катализаторах (цеолиты, оксиды металлов, сульфатированный оксид циркония) [10, 11, 79, 120-123], так как он позволяет устанавливать структуры поверхностных интермедиатов и продуктов реакции.

1.6 ИК-Фурье спектроскопия

ИК-спектроскопия основана на резонансных переходах между колебательными уровнями исследуемых частиц под воздействием ИК-излучения. При этом действуют следующие правила отбора:

- 1) $\Delta n = \pm 1$, где n – колебательное квантовое число;
- 2) $(\partial\mu/\partial Q) \neq 0$, где μ – дипольный момент молекулы, а Q – обобщенная координата.

Таким образом, наблюдаются только переходы на соседние колебательные уровни, причем связанные с изменением дипольного момента молекулы [124].

Полосы поглощения в ИК-спектрах характеризуются положением (волновое число $\bar{\nu}$) и интенсивностью [125]. Волновое число $\bar{\nu}$ (см^{-1}) показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения, и определяется следующим соотношением (Уравнение 5):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad (5)$$

где λ – длина волны. Интенсивность полосы поглощения в ИК-спектре зависит от изменения дипольного момента, отражающего поляризацию связи во время колебания. Качественную характеристику образцов по ИК-спектрам осуществляют по анализу наблюдаемых наборов полос поглощения, их волновым числам и относительным интенсивностям. Путем сравнения полученных ИК-спектров с табличными и литературными данными можно установить, какие функциональные группы присутствуют в образце [86]. Количественные измерения методом ИКС проводят в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера (Уравнение 6):

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (6)$$

где A – оптическая плотность, I_0 – интенсивность падающего излучения, I – интенсивность прошедшего через образец излучения, ε – коэффициент молярного поглощения, C – концентрация поглощающего вещества, l – длина оптического пути.

ИКС широко применяется для исследования свойств гетерогенных катализаторов [18, 124, 126-128]. Вследствие быстрой регистрации спектров и высокой чувствительности метод ИКС позволяет наблюдать быстро протекающие процессы и детектировать интермедиаты с малым временем жизни [16, 17].

Наиболее распространенной в силу простоты реализации является методика регистрации спектров в режиме пропускания [124]. Для этого из исследуемого образца изготавливают таблетку с помощью гидравлического пресса. Важно, чтобы образец катализатора пропускал

ИК-излучение в определенном диапазоне. Интенсивность полученных ИК-спектров необходимо нормировать на плотность таблетки, рассчитываемую как отношение веса таблетки к ее площади [129]. Для количественного анализа ИК-спектров гетерогенных катализаторов и адсорбированных частиц справедливо выражение (Уравнение 7), полученное из Уравнения 6, если принять, что длина оптического пути соответствует толщине таблетки:

$$A_I = \varepsilon \cdot n_{\text{ads}} \cdot \frac{w}{S}, \quad (7)$$

Где A_I – интегральная интенсивность полосы поглощения (см^{-1}), ε – интегральный коэффициент молярного поглощения ($\text{см} \cdot \text{моль}^{-1}$), n_{ads} – концентрация адсорбированного вещества ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$), w – вес таблетки (г), S – площадь таблетки (см^2).

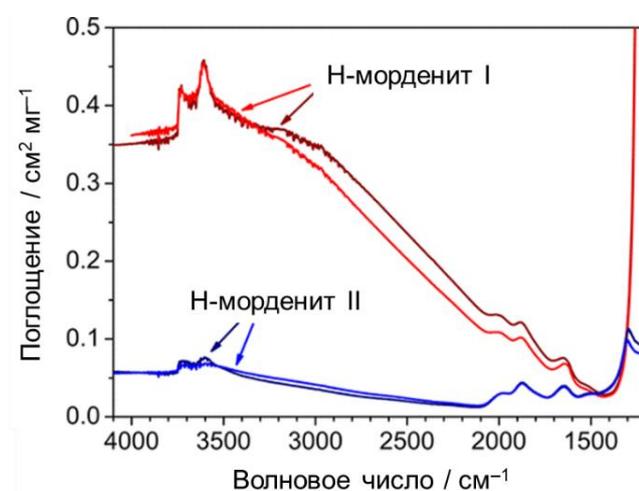


Рисунок 9 – Нормированные ИК-спектры образцов Н-формы морденита [129]

Стоит отметить, что ИК-излучение может рассеиваться на таблетке образца, причем эффекты рассеяния наиболее заметны в случае, когда длина волны излучения и размер частиц катализатора близки. Так, в работе Казанского и соавторов [129] обсуждалось влияние рассеяния в ИК-спектрах образцов цеолита MOR (морденит), выраженное в изменении формы базовой линии (Рисунок 9). Как было получено по данным СЭМ, образец Н-морденит I представлял собой кристаллиты размером порядка 2 мкм, что близко к значению длины волны в рассматриваемом спектральном диапазоне (2,5–5,0 мкм). Данный факт объясняет сильное искажение базовой линии в ИК спектре образца Н-морденит I. Образец Н-морденит II состоял из кристаллитов диаметром 200 нм, следовательно, ИК-спектр характеризовался ровной базовой линией [129]. Таким образом, эффекты рассеяния должны приниматься во внимание при исследовании порошков катализаторов методом ИКС.

1.7 Заключение к литературному обзору

Металлсодержащие цеолитные катализаторы активно исследуются в связи с их способностью превращать легкие алканы и алкены в ценные химические продукты. Было неоднократно показано, что модифицирование H-форм цеолитов металлсодержащими центрами приводит к увеличению конверсии реагента и изменению селективностей по продуктам реакции. Наблюдаемые в каталитических экспериментах различия между реакциями на H-формах цеолитов и металл-модифицированных цеолитах однозначно свидетельствуют о смене механизма каталитического превращения. Однако имеющиеся в литературе сведения о механизмах реакций с участием алкенов и металлсодержащих центров в цеолитах немногочисленны и разрозненны. Зачастую активными центрами, осуществляющими превращения углеводородов, считают БКЦ. Тогда остается неясным, почему при введении металлсодержащих центров каталитические свойства цеолитов изменяются.

Одна из причин расхождения полученных данных и заключений – исследование образцов, содержащих смесь различных металлсодержащих центров, которые могут отличаться по своим свойствам применительно к активации и превращению легких алкенов. Для получения надежных данных относительно механизмов превращения легких алкенов на металл-модифицированных цеолитах необходимо использовать образцы цеолитов, содержащие только один тип металлсодержащих центров. Таким образом, для фундаментальных исследований предпочтение стоит отдавать таким методам пост-синтетического модифицирования цеолитов, которые приводят к селективному формированию определенных типов металлсодержащих центров. Также необходимо применять комплекс физико-химических методов, таких как РФЭС, EXAFS, XANES, ЭСДО и др., для всесторонней характеристики природы металлсодержащих центров в цеолитах.

Следовательно, исчерпывающее понимание фундаментальных аспектов катализа металлсодержащими цеолитами пока не достигнуто. Необходимы дальнейшие исследования механизмов реакций с использованием современных экспериментальных методов, таких как спектроскопия ЯМР ВМУ и ИКС, а также квантово-химических расчетов.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Синтез и характеристика образцов цеолитов

Цинксодержащие цеолиты ZSM-5 и BEA

Цеолит H-ZSM-5(12), Si/Al = 12, был предоставлен фирмой Tricat Zeolites. Цеолит H-BEA, Si/Al = 21, был синтезирован Токтаревым А. В. (ИК СО РАН) с использованием гидроксида тетраэтиламмония в качестве темплата согласно методике, опубликованной в работе [130]. Цеолиты H-ZSM-5(12) и H-BEA были охарактеризованы методами РФА, ^{29}Si и ^{27}Al ЯМР ВМУ (Рисунок 10). Концентрация групп Si–O(H)–Al (БКЦ) была определена методом ^1H ЯМР ВМУ с использованием метана и бензола в качестве внутренних стандартов [131]. Основные характеристики цеолитов H-ZSM-5(12) и H-BEA представлены в Таблице 3. После прокаливания при 773 К в течение 10 часов цеолиты H-ZSM-5(12) и H-BEA использовались для приготовления образцов цинксодержащих цеолитов.

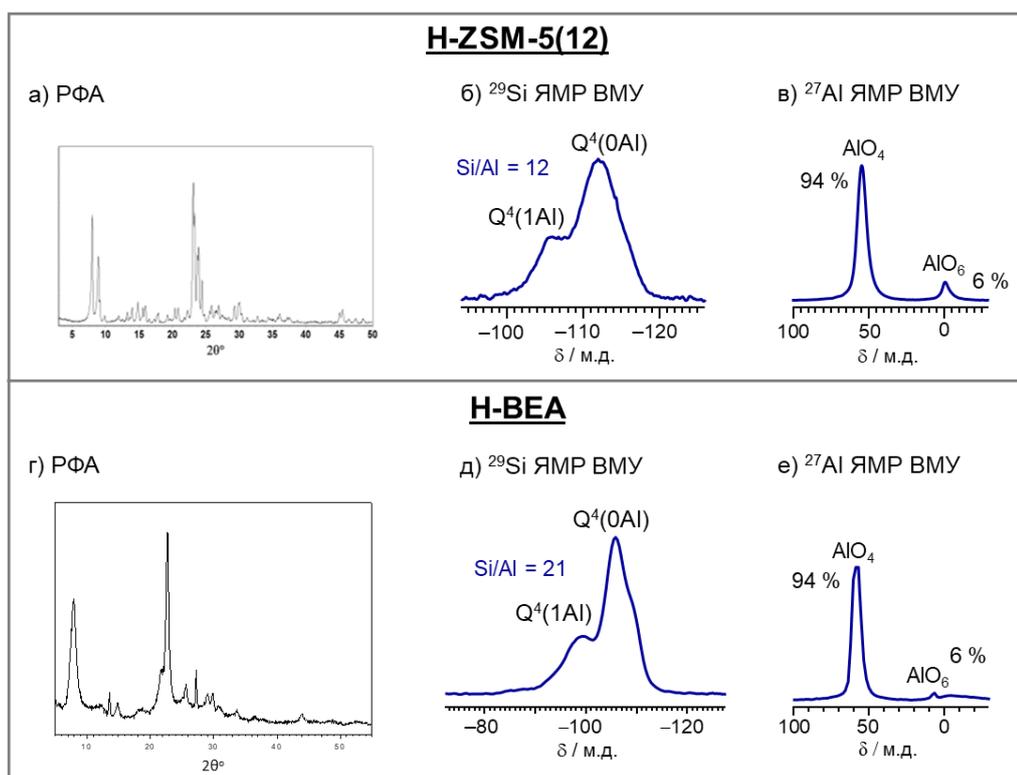


Рисунок 10 – Характеристики цеолитов H-ZSM-5(12) и H-BEA: рентнограммы (а, г), спектры ^{29}Si ЯМР ВМУ (б, д) и спектры ^{27}Al ЯМР ВМУ (в, е); здесь и далее в спектрах ^{29}Si ЯМР ВМУ наблюдаются сигналы от структурных фрагментов $\text{Si}(\text{OSi})_4$, $\text{Q}^4(0\text{Al})$, и $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$, интегральные интенсивности которых дают отношение Si/Al согласно уравнению V.6 из работы [132]; здесь и далее в спектрах ^{27}Al ЯМР ВМУ наблюдаются сигналы от атомов алюминия с тетраэдрическим (54 м.д.) и октаэдрическим (0 м.д.) окружением, причем учет интегральных интенсивностей сигналов дает относительные концентрации данных частиц

Введение катионов Zn^{2+} в цеолиты H-ZSM-5(12) и H-BEA осуществлялось путем взаимодействия H-формы цеолита с парами цинка [62, 63]. Сначала исходный цеолит, H-ZSM-5(12) или H-BEA, активировали в динамическом вакууме (остаточное давление $< 10^{-2}$ Па) при 673 К в течение 16 часов для удаления адсорбированной воды. Далее проводилась реакция между активированной H-формой цеолита и металлическим цинком в запаянной системе при 773 К, после чего непрореагировавший цинк и выделяющийся в результате реакции молекулярный водород удаляли вакуумированием при 773 К. Для приготовления цеолита Zn^{2+} /H-BEA использовалось количество цинка, соответствующее атомарному отношению $Zn/Al = 0,5$. Из цеолита H-ZSM-5(12) было приготовлено два образца Zn^{2+} -замещенного цеолита с разным содержанием цинка – Zn^{2+} /H-ZSM-5 и Zn^{2+} /ZSM-5, для которых количество цинка использовалось из расчета $Zn/Al = 0,13$ и $Zn/Al = 2,8$, соответственно. Согласно данным 1H ЯМР ВМУ в полученных образцах концентрация БКЦ снижается по сравнению с H-формами цеолитов вследствие замещения части БКЦ на катионы Zn^{2+} (Рисунок 11). Основные характеристики цеолитов Zn^{2+} /H-BEA, Zn^{2+} /H-ZSM-5 и Zn^{2+} /ZSM-5 представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики исходных и цинксодержащих цеолитов ZSM-5 и BEA

Образец цеолита	Si/Al	Si–O(H)–Al (мкмоль $г^{-1}$) ^а	Состав элементарной ячейки цеолита ^б	Zn (масс. %)
H-ZSM-5(12)	12	1290	$Al_{0,5}^{окт} H_{7,4} Al_{7,4} Si_{88,6} O_{192}$	–
H-BEA	21	750	$Al_{0,2}^{окт} H_{2,9} Al_{2,9} Si_{61,1} O_{128}$	–
Zn^{2+} /H-ZSM-5	12	1010	$Zn^{2+}_{0,8} Al_{0,5}^{окт} H_{5,8} Al_{7,4} Si_{88,6} O_{192}$	0,9 ^в
Zn^{2+} /ZSM-5	12	150	$Zn^{2+}_{3,3} Al_{0,5}^{окт} H_{0,9} Al_{7,4} Si_{88,6} O_{192}$	3,6 ^в
Zn^{2+} /H-BEA	21	530	$Zn^{2+}_{0,4} Al_{0,2}^{окт} H_{2,1} Al_{2,9} Si_{61,1} O_{128}$	0,8 ^г
ZnO/H-BEA	21	740	$(ZnO)_{0,55} Al_{0,2}^{окт} H_{2,9} Al_{2,9} Si_{61,1} O_{128}$	0,9 ^г

^а По данным 1H ЯМР ВМУ; ^б Рассчитано в соответствии с концентрацией Si–O(H)–Al;

^в Рассчитано из состава элементарной ячейки; ^г По данным ИСП-ОЭС.

Цеолит ZnO/H-BEA, содержащий частицы $(ZnO)_n$, $n = 2-5$, был приготовлен Токтаревым А. В. и к.х.н. Арзумановым С. С. (ИК СО РАН) по оригинальной методике [48]. Для этого Li-форму цеолита BEA, полученную ионным обменом между цеолитом H-BEA и водным

раствором LiNO_3 , обрабатывали 10 % раствором триметилсилилхлорида $((\text{CH}_3)_3\text{SiCl})$ в толуоле для защиты терминальных групп SiOH . Далее проводилась многократная процедура адсорбции в поры цеолита диметилцинка (ДМЦ) с последующим гидролизом ДМЦ парами воды. Приготовленный образец цеолита ZnO/Li-BEA вводили в ионный обмен с раствором NH_4NO_3 , а далее прокачивали при 823 К для получения цеолита ZnO/H-BEA . Методом ^1H ЯМР ВМУ было установлено, что образец ZnO/H-BEA содержит такое же количество БКЦ, как и исходная H-форма цеолита BEA (Рисунок 11, Таблица 3).

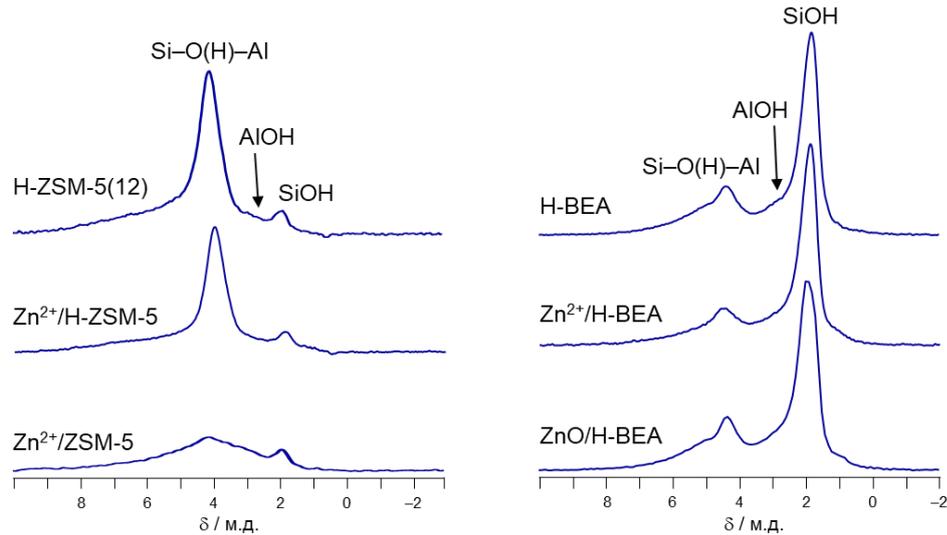


Рисунок 11 – Спектры ^1H ЯМР ВМУ исходных и цинксодержащих цеолитов ZSM-5 и BEA; сигнал на 4,0–5,0 м.д. принадлежит группам Si-O(H)-Al , сигнал на 2,4–2,6 м.д. – группам AlOH , а сигнал на 1,8–2,0 м.д. относится к группам SiOH

Для подтверждения природы цинковых центров, вводимых в цеолиты согласно вышеописанным методикам, образцы $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ были охарактеризованы с помощью ряда физико-химических методов [48, 133]. Результаты исследований методом ПЭМ и элементного картирования методом ЭРС, выполненных к.х.н. Ищенко А. В. (ИК СО РАН), показали равномерное распределение атомов цинка по внутрикристаллическому пространству Zn -модифицированных цеолитов и отсутствие больших кластеров ZnO , агрегированных на внешней поверхности (Рисунок 12а). Изучение образцов цинксодержащих цеолитов методом EXAFS (Рисунок 12б, Таблица 4) было проведено к.х.н. Кривенцовым В. В. (ИК СО РАН). Было показано, что в цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ цинк присутствует только в виде изолированных катионов Zn^{2+} , не содержащих в ближней координационной сфере атомов Zn , Al , Si . Для цеолита $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ в спектре EXAFS наблюдался малоинтенсивный пик, соответствующий пути рассеяния Zn-O-Zn , положение которого совпадает с аналогичным пиком в спектре ZnO . Результаты моделирования данных EXAFS показали, что данному пику соответствует

координационное число 1,1–1,5, тогда как для массивного оксида цинка координационное число составило 11,9 (Таблица 4), что свидетельствует о присутствии частиц вида $(\text{ZnO})_n$, $n = 2-5$, внутри каналов цеолита BEA. В рентгеновских фотоэлектронных спектрах, полученных к.х.н. Просвириным И. П. (ИК СО РАН), для обоих образцов $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ наблюдался сдвиг пика $\text{Zn } 2p_{3/2}$ в сторону более высокой энергии связи относительно массивного оксида цинка (Рисунок 12в). Для цеолита $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ значение энергии связи составило 1023,3 эВ, что соответствует полученным ранее данным для катионов Zn^{2+} в катионно-обменных позициях цеолита ZSM-5 [134]. В то же время значение энергии связи для цеолита $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ (1022,8 эВ) согласуется с данными для различных частиц вида Zn_nO_n и $[\text{Zn}_n\text{O}_n\text{H}]^+$ в цеолите ZSM-5 [134, 135]. Концентрация БКЦ и состав элементарной ячейки, рассчитанные по данным ^1H ЯМР ВМУ для исходных и Zn-модифицированных образцов цеолитов, представлены в Таблице 3.

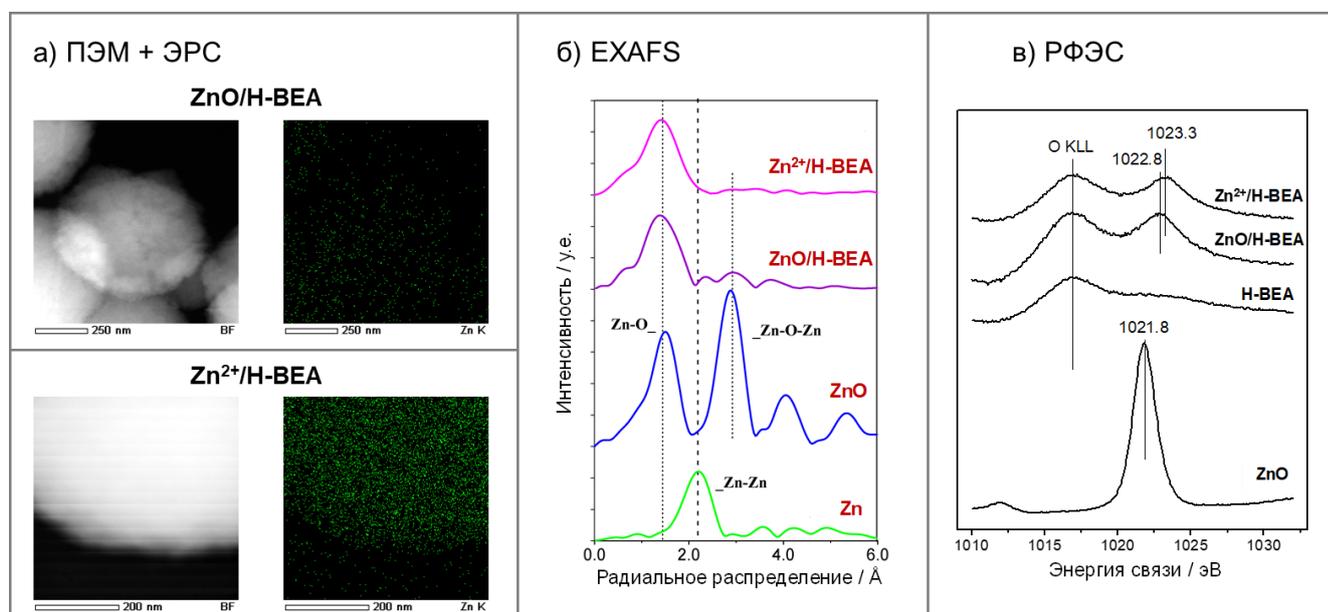


Рисунок 12 – Характеристики цеолитов $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$: снимки ПЭМ и Zn K α элементное картирование методом ЭРС (а), кривые радиального распределения, описывающие локальное окружение цинка в образцах цеолитов, а также стандартных образцов цинковой фольги и ZnO (б), и рентгеновские фотоэлектронные спектры (в) [48, 133]

Таким образом, по результатам исследования образцов цинксодержащих цеолитов с помощью комплекса физико-химических методов можно утверждать, что реакция H-формы цеолита с парами цинка при 773 К приводит к образованию в цеолите изолированных катионов Zn^{2+} , которые частично замещают БКЦ. В то же время методика, основанная на адсорбции в поры цеолита ДМЦ с последующим гидролизом, приводит к формированию частиц $(\text{ZnO})_n$, $n = 2-5$, равномерно распределенных в каналах цеолита, при этом количество БКЦ не изменяется.

Таблица 4 – Структурные параметры для стандартных образцов цинковой фольги и оксида цинка, а также образцов цеолитов $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$, определенные по результатам моделирования данных EXAFS: межатомные расстояния (R) и координационные числа (КЧ) [48]

Образец	Структурные параметры					
	$R_{Zn-Zn} / \text{Å}$	КЧ	$R_{Zn-O} / \text{Å}$	КЧ	$R_{Zn-O-Zn} / \text{Å}$	КЧ
Цинковая фольга	2,65	5,9	–	–	–	–
	2,92	6,1				
ZnO	–	–	1,98	4,1	3,23	11,9
$Zn^{2+}/H\text{-BEA}$	–	–	1,96–2,02	3,8	–	–
$ZnO/H\text{-BEA}$	–	–	1,97–2,03	3,7	3,22	1,1–1,5

Медьсодержащие цеолиты ZSM-5

Цеолит H-ZSM-5(17), Si/Al = 17, был предоставлен Новосибирским заводом химконцентратов. Образец H-ZSM-5(17) был ранее [136] охарактеризован методами РФА, ^{29}Si и ^{27}Al ЯМР ВМУ (Рисунок 13).

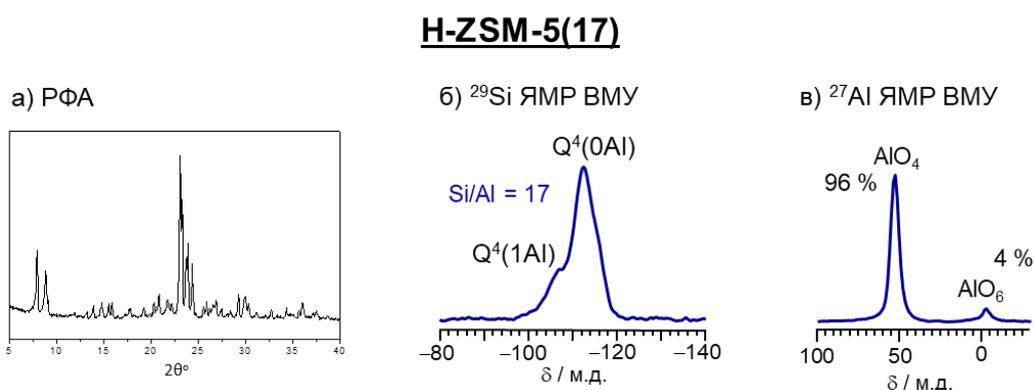


Рисунок 13 – Характеристики цеолита H-ZSM-5(17): рентгенограмма (а), спектры ^{29}Si ЯМР ВМУ (б) и ^{27}Al ЯМР ВМУ (в) [136]

Цеолит H-ZSM-5(17) был использован для введения медьсодержащих центров. Два образца Cu-модифицированного цеолита ZSM-5, $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$, были приготовлены к.х.н. Яшник С. А. (ИК СО РАН) согласно ранее опубликованным методикам [52, 65-67]. Цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ получали методом ионного обмена между H-формой цеолита и водным раствором ацетата меди(II). После процедуры ионного обмена образец был отфильтрован, высушен при 393 К и прокален на воздухе при 773 К. Для приготовления образца $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ Cu-обменный цеолит обрабатывали водным раствором NH_3 , далее образец подвергался

старению при 296 К, сушке при 393 К и прокаливанию при 773 К. Перед проведением экспериментов по изучению механизма превращения пропилена на $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ образцы цеолитов активировали в динамическом вакууме при 673 К в течение 16 часов. Далее образцы $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ обрабатывали молекулярным кислородом (500 мбар) при 673 К в течение 2 часов с последующим вакуумированием при 423 К в течение 2 часов.

Установление природы медьсодержащих центров в образцах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ было проведено с помощью методов EXAFS (к.х.н. Кривенцов В. В., ИК СО РАН), ЭСДО (к.х.н. Яшник С. А., ИК СО РАН) и ^1H ЯМР ВМУ (к.х.н. Габриенко А. А. и к.х.н. Колганов А. А., ИК СО РАН) [67]. Для цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ данные EXAFS показали присутствие только изолированных катионов Cu^{2+} , так как пики для путей рассеяния Cu-O-Cu не наблюдались (Рисунок 14а, Таблица 5). В ЭСДО спектре образца $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ наблюдались полосы поглощения на 43500 см^{-1} (ППЗ, $\text{Cu}^{2+}\cdots\text{O}^{2-}$) и 13900 см^{-1} (d-d переход Cu^{2+}), характерные для катионов Cu^{2+} в цеолитах, а также полоса поглощения на 32000 см^{-1} (ППЗ, $\text{Cu}^{2+}\cdots\text{O}^{2-}$), характерная для оксо-кластеров $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ (Рисунок 14б). Концентрация центров $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ была оценена по изменению концентрации БКЦ, измеренной методом ^1H ЯМР ВМУ с использованием бензола в качестве внутреннего стандарта (Таблица 6). Было получено, что 80 % меди в образце $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ находится в виде катионов Cu^{2+} , в то время как 20 % меди представлено оксо-кластерами $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$.

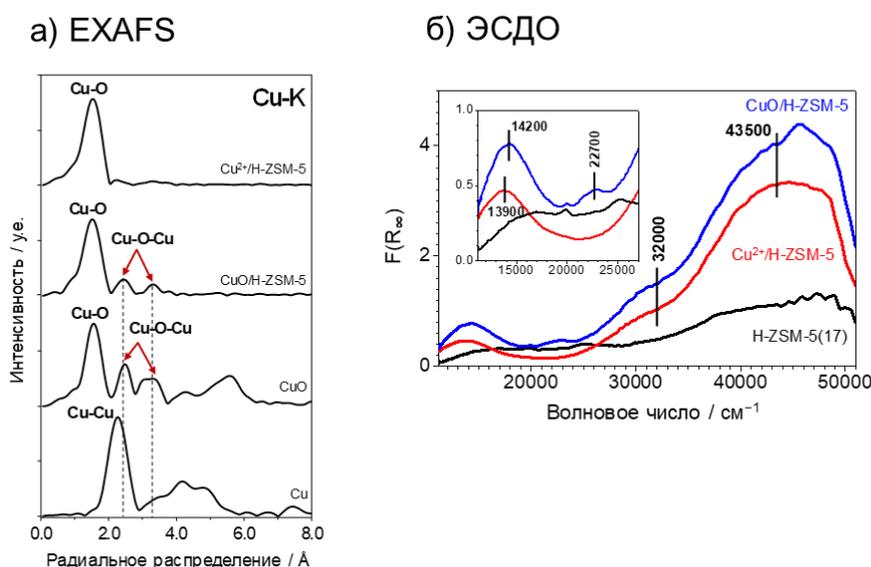


Рисунок 14 – Характеристики цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$: кривые радиального распределения, описывающие локальное окружение меди в образцах цеолитов, а также стандартных образцов медной фольги и CuO (а), ЭСДО спектры (б); параметры спектров детально обсуждены в работе [67]

Для образца CuO/H-ZSM-5 в спектре EXAFS наблюдались пики, соответствующие путям рассеяния Cu–O–Cu, характеризующиеся малой интенсивностью и низкими координационными числами (Таблица 5, Рисунок 14а), что свидетельствует об образовании медных оксо-кластеров [34, 55, 137]. В ЭСДО спектре CuO/H-ZSM-5 наблюдалась полоса поглощения на 32000 см⁻¹ (ППЗ, Cu²⁺...O²⁻), характерная для оксо-кластеров [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ [67], а также полоса поглощения на 22700 см⁻¹ (ППЗ, Cu²⁺...O²⁻), относящаяся к центрам [Cu₂(μ-O)]²⁺ (Рисунок 14б). Однако учет концентрации БКЦ в образце CuO/H-ZSM-5 показал, что количество центров [Cu₂(μ-O)]²⁺ пренебрежимо мало. Следовательно, медные центры в цеолите CuO/H-ZSM-5 представлены оксо-кластерами [Cu₃(μ-O)₃]²⁺. Основные характеристики цеолитов H-ZSM-5(17), Cu²⁺/H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5 представлены в Таблице 6.

Таблица 5 – Структурные параметры для стандартных образцов медной фольги и оксида меди(II), а также образцов цеолитов Cu²⁺/H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5, определенные по результатам моделирования данных EXAFS: межатомные расстояния (R) и координационные числа (КЧ) [67]

Образец	Структурные параметры					
	R _{Cu-Cu} / Å	КЧ	R _{Cu-O} / Å	КЧ	R _{Cu-O-Cu} / Å	КЧ
Медная фольга	2,54	12,0	–	–	–	–
CuO	–	–	1,96	4,1	Нет данных	Нет данных
Cu ²⁺ /H-ZSM-5	–	–	1,94	4,3	–	–
CuO/H-ZSM-5	–	–	1,95	3,8	2,87–2,96 3,58–3,62	1,9–2,2 1,1–1,5

Таблица 6 – Характеристики исходного и медьсодержащих цеолитов ZSM-5 [67]

Образец цеолита	Si/Al	Si–O(H)–Al (мкмоль г ⁻¹) ^a	Состав элементарной ячейки цеолита ^б	Cu (масс. %) ^в
H-ZSM-5(17)	17	940	Al _{0,2} ^{ОКТ} H _{5,4} Al _{5,4} Si _{90,6} O ₁₉₂	–
Cu ²⁺ /H-ZSM-5	17	485	Cu ²⁺ _{1,2} [Cu ₃ O ₃] ²⁺ _{0,1} Al _{0,2} ^{ОКТ} H _{2,8} Al _{5,4} Si _{90,6} O ₁₉₂	1,38
CuO/H-ZSM-5	17	760	[Cu ₃ O ₃] ²⁺ _{0,5} Al _{0,2} ^{ОКТ} H _{4,4} Al _{5,4} Si _{90,6} O ₁₉₂	1,45

^a По данным ¹H ЯМР ВМУ; ^б Рассчитано в соответствии с концентрацией Si–O(H)–Al; ^в По данным ИСП-ОЭС.

Серебросодержащий цеолит ZSM-5

Образец серебросодержащего цеолита Ag/H-ZSM-5 был приготовлен Токтаревым А. В. (ИК СО РАН) путем модифицирования цеолита H-ZSM-5(12) методом ионного обмена. Для этого цеолит H-ZSM-5(12) смешивали с водным раствором AgNO_3 при 296 К в темноте в течение 12 часов, после чего образец подвергали фильтрации, промывке, сушке при 393 К и прокаливанию при 673 К. В результате часть БКЦ в цеолите H-ZSM-5(12) замещается на катионы Ag^+ (Рисунок 15). Содержание Ag в полученном образце Ag/H-ZSM-5 составило 6,9 % согласно данным ИСП-ОЭС. Концентрация БКЦ в Ag/H-ZSM-5, измеренная методом ^1H ЯМР ВМУ с использованием метана и бензола в качестве внутренних стандартов, составила $400 \text{ мкмоль г}^{-1}$. На основании данных о концентрации БКЦ был рассчитан состав элементарной ячейки цеолита: $\text{Ag}^{+}_{5,1} \text{Al}_{0,5}^{\text{окт}} \text{H}_{2,3} \text{Al}_{7,4} \text{Si}_{88,6} \text{O}_{192}$. Характеристики исходного цеолита H-ZSM-5(12) представлены в Таблице 3.

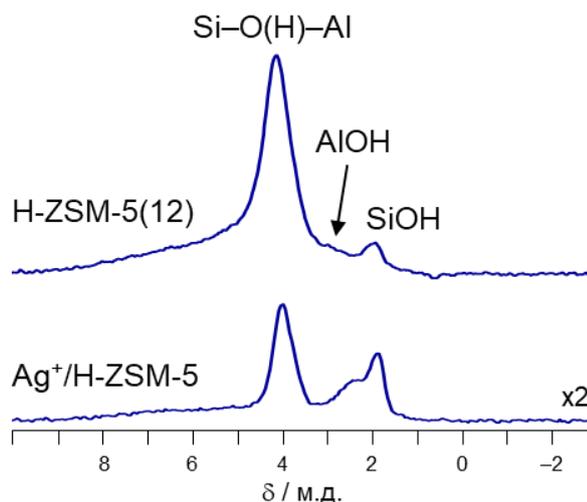


Рисунок 15 – Спектры ^1H ЯМР ВМУ исходного и серебросодержащего цеолита ZSM-5; сигнал на 4,0–5,0 м.д. принадлежит группам Si–O(H)–Al, сигнал на 2,4–2,6 м.д. – группам AlOH, а сигнал на 1,8–2,0 м.д. относится к группам SiOH

Природа серебросодержащих центров в цеолите Ag/H-ZSM-5 была изучена методом РФЭС (к.х.н. Просвирин И. П., ИК СО РАН). Известно, что химическое состояние серебра (Ag^0 , Ag^{m+}) необходимо определять исходя из значения модифицированного Оже-параметра, который равен сумме энергии связи $\text{Ag } 3d_{5/2}$ и кинетической энергии Оже-пика $\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ [138]. На Рисунке 16 представлены Ag 3d основной спектр и Ag MNN Оже-спектр образца Ag/H-ZSM-5. Значение модифицированного Оже-параметра составляет 725,0 эВ, что соответствует окисленному состоянию серебра [139-141]. Таким образом, количество замещенных БКЦ совместно с данными

ИСП-ОЭС и РФЭС свидетельствуют о том, что все серебро в цеолите Ag/H-ZSM-5 присутствует в виде катионов Ag^+ .

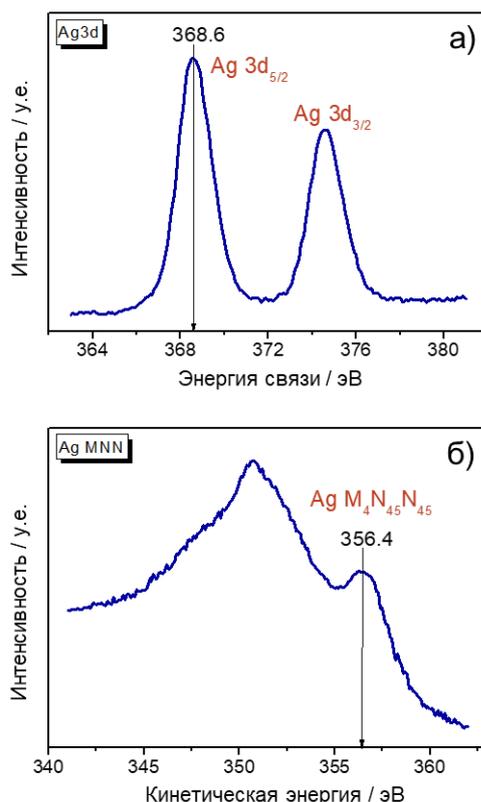


Рисунок 16 – Ag 3d остовный спектр (а) и Ag MNN Оже-спектр (б) цеолита Ag/H-ZSM-5

2.2 Спектроскопия ЯМР ВМУ

Приготовление образцов

(1- ^{13}C)Этилен, (3- ^{13}C)пропилен, (2- ^{13}C)пропилен, (1- ^{13}C)бутен-1, (2- ^{13}C)бутен-1, (1- ^{13}C)изобутен, (2- ^{13}C)изобутен были приобретены у Aldrich Chemical Co. Inc. и использовались без дополнительной очистки. Промышленно произведенный кислород использовался после очистки от воды и других примесей путем нескольких циклов замораживания-размораживания при температуре жидкого азота (77 К).

Для проведения экспериментов методом ЯМР ВМУ образцы готовили в высоко-симметричных стеклянных ампулах диаметром 3 мм, которые могут быть плотно вставлены в роторы из оксида циркония диаметром 4 мм, используемые для записи спектров ЯМР ВМУ. Образец цеолита (20–30 мг) помещали в ампулу, после чего проводилась процедура активации цеолита в динамическом вакууме при 673 К в течение 16–18 часов для удаления адсорбированной воды. Образцы цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ после активации подвергались обработке кислородом, как описано в разделе 2.1. Далее при температуре жидкого азота (77 К) на цеолит из

газовой фазы адсорбировали необходимый реагент (этилен, пропилен, бутен-1, изобутен) из расчета 150–300 мкмоль на грамм цеолита. Количество газообразного реагента измеряли по давлению в известном калиброванном объеме (49,3 мл) при комнатной температуре (296–298 К), предполагая, что газ-реагент в этих условиях хорошо описывается уравнением состояния идеального газа. Далее стеклянные ампулы запаивались с помощью газовой горелки, причем нижнюю часть ампулы удерживали в жидком азоте для предотвращения возможного превращения адсорбированного реагента.

Запись и обработка спектров ЯМР ВМУ

Спектры ЯМР ВМУ регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (9,4 Т), оснащенный широкополосным двухканальным датчиком ЯМР ВМУ (4 мм). Ампулы с образцами, помещенные в роторы, вращали с помощью сжатого воздуха со скоростью 5–10 кГц.

Спектры ^1H ЯМР ВМУ регистрировались на резонансной частоте 400,13 МГц с использованием импульсной последовательности спинового эха: $\pi/2-\tau-\pi-\tau$, где τ равно обратной частоте вращения ротора. Для одного спектра накапливалось 16 сканов с задержкой между сканами 60 с. Длина 90° импульса составляла 5,0 мкс.

Спектры ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ регистрировались на резонансной частоте 100,63 МГц. Высокомощное протонное подавление применялось на уровне мощности, эквивалентном 90° ($\pi/2$) ^1H импульсу длиной 5,0 мкс. Для спектров ^{13}C ЯМР ВМУ длина импульса $\pi/2$ составляла 5,5 мкс. Для получения одного спектра накапливали 2000 сканов с задержкой между сканами 5 с. Для спектров ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, в которых увеличивается интенсивность сигналов от сильно адсорбированных частиц, использовалось время контакта 2 мс (условие Хартманна-Хана соответствует 50 кГц). Для одного спектра записывали 20000–100000 сканов с задержкой между сканами 2 с, причем число сканов выбирали исходя из необходимого соотношения сигнал/шум.

Перед записью спектров ^{29}Si ЯМР ВМУ и ^{27}Al ЯМР ВМУ образцы цеолитов насыщали водой в течение 20 часов, после чего порошок цеолита помещали в ротор. Спектры ^{29}Si ЯМР ВМУ регистрировали на резонансной частоте 79,49 МГц. Длина импульса $\pi/2$ составляла 5,0 мкс, для одного спектра накапливали 1000 сканов с задержкой между сканами 60 с. Спектры ^{27}Al ЯМР ВМУ регистрировали на резонансной частоте 104,26 МГц. Длина импульса $\pi/12$ составляла 0,8 мкс, для одного спектра накапливали 10000 сканов с задержкой между сканами 0,5 с.

Тетраметилсилан был использован в качестве стандарта для настройки химических сдвигов и импульсов $\pi/2$ в спектрах ^1H ЯМР ВМУ, ^{13}C ЯМР ВМУ и ^{29}Si ЯМР ВМУ. Водный 0,1 М раствор

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ применялся в качестве стандарта для настройки химического сдвига и импульса в спектрах ^{27}Al ЯМР ВМУ. Стандартом для настройки параметров кросс-поляризации являлся адамантан.

Образцы цеолитов с адсорбированными реагентами прогревали в режиме *ex situ*, после чего спектры ЯМР ВМУ регистрировали при 296 К.

Полученные спектры ЯМР ВМУ обрабатывали с помощью программных пакетов XWINNMR и Dmfit [142].

2.3 ИК-Фурье спектроскопия

Этилен, пропилен и изобутен были приобретены у Aldrich Chemical Co. Inc. и использовались без дополнительной очистки. Промышленно произведенный н-бутен (термодинамическая смесь, транс-бутен-2:цис-бутен-2:бутен-1 = 100:26:4) использовался после очистки от воды и других примесей путем нескольких циклов замораживания-размораживания при температуре жидкого азота (77 К).

Для проведения экспериментов методом ИКС из порошка цеолита делали таблетку, которую затем помещали в кварцевый держатель. Таблетку цеолита в держателе переносили в специальную стеклянную систему, состоящую из ИК-ячейки с окнами из CaF_2 , крана для подключения к вакуумной линии и отделения для прогрева образца в режиме *ex situ*. Далее проводилась активация образца цеолита и адсорбция реагента (этилен, пропилен, изобутен) согласно методикам, описанным в разделах 2.1 и 2.2.

ИК-спектры были записаны на спектрометре Shimadzu IRTracer-100, оснащенный системой продувки РСК-100. Перед началом эксперимента и во время регистрации спектров отделение для образца, детектор и интерферометр продували током аргона для уменьшения влияния воды и CO_2 , содержащихся в воздухе. ИК-спектры записывали в области $4000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Для одного спектра накапливали 500 сканов. Сначала записывали ИК-спектр активированного цеолита, после чего проводили адсорбцию реагента и регистрировали спектр. Далее образец цеолита с адсорбированным реагентом прогревали в режиме *ex situ* при необходимых температурах (373–773 К), записывая спектр при 296 К после каждого шага.

Полученные спектры ИК-спектры были обработаны с помощью программных пакетов OriginPro 8 и Dmfit.

2.4 Квантово-химические расчеты

Кластерная модель цеолита

Кластер цеолита топологии MFI, содержащий 66 Т-атомов ($T = Si, Al$), был вырезан из структуры каркаса MFI, взятой из базы данных цеолитных структур [143] (Рисунок 17а). Терминальные атомы кислорода были замещены на атомы водорода на расстоянии 1,47 Å от атомов кремния. Для компенсации заряда катиона Zn^{2+} при моделировании цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ атомы алюминия помещались в позиции T7 и T12 [144] (Рисунок 17б).

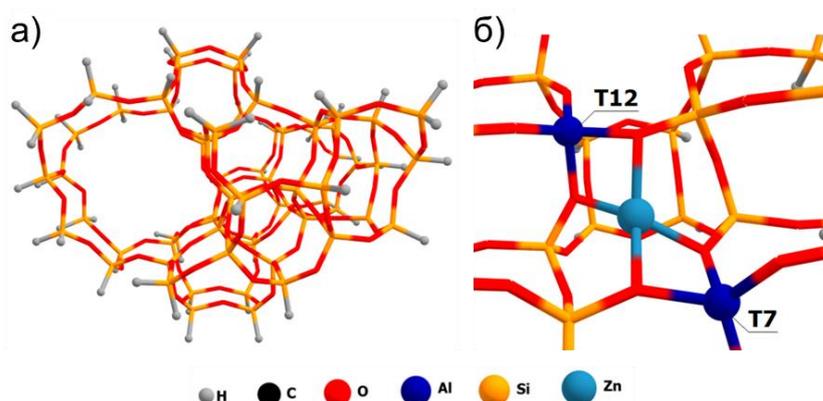


Рисунок 17 – Кластерная модель цеолита топологии MFI (а) и локальная геометрия катиона Zn^{2+} в модели цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ (б)

Кластер цеолита топологии BEA, содержащий 36 Т-атомов, был вырезан из структуры каркаса BEA, взятой из базы данных цеолитных структур [143]. Терминальные атомы кислорода были замещены на атомы водорода на расстоянии 1,47 Å от атомов кремния. Для компенсации заряда H^+ в модели цеолита H-BEA атом алюминия поместили в позицию T6 (Рисунок 18а). Для компенсации заряда катиона Zn^{2+} при моделировании цеолита $Zn^{2+}/H-BEA$ атомы алюминия помещались в позиции T6 напротив друг друга (Рисунок 18б). При моделировании цеолита $ZnO/H-BEA$ в канал цеолита поместили фрагмент $(ZnO)_3$ (Рисунок 18в).

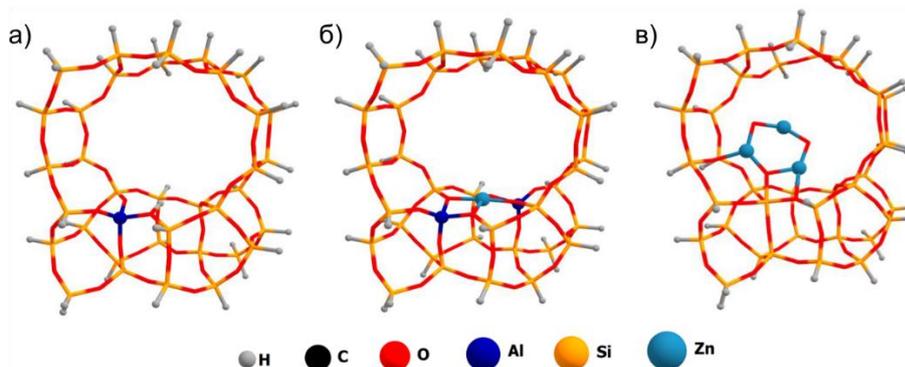


Рисунок 18 – Кластерные модели цеолитов H-BEA (а), $Zn^{2+}/H-BEA$ (б) и $ZnO/H-BEA$ (в)

Методы расчета

Квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности проводились при участии к.х.н. Колганова А. А. (ИК СО РАН) с использованием программного пакета ORCA 5.0.1 [145, 146]. Был выбран стандартный гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0 [147]. Для учета Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий применялась дисперсионная поправка D3BJ [148, 149]. Для атомов цеолитного каркаса (Si, Al, O, H) использовали базисный набор 6-31G* [150-152], в то время как для внекаркасных атомов цинка и адсорбированных углеводов – базисный набор def2-TZVP [153, 154]. Для предотвращения нереалистичного искажения цеолитного каркаса в процессе оптимизации геометрии были зафиксированы положения терминальных атомов водорода. Поиск и оптимизация переходных состояний осуществлялась с помощью процедуры NEB-TS, встроенной в ORCA. Полученные переходные состояния были проверены на наличие только одной мнимой частоты колебания вдоль координаты реакции. Расчет частот колебания для переходных состояний проводился с использованием колебательного анализа с частичным гессианом (Partial Hessian Vibrational Analysis), причем только внекаркасные атомы не были зафиксированы. Энергетические профили реакций были получены в рамках электронных энергий, которые качественно предоставляют такой же результат, как и энергии Гиббса [155, 156].

2.5 Газовая хроматография / масс-спектрометрия

Анализ продуктов превращения пропилена на цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 проводился методом ГХ/МС с помощью ГХ/МС хроматографа Agilent 7000В и колонки HP5ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Было приготовлено два образца. В обоих случаях цеолит Cu²⁺/H-ZSM-5 сначала активировали в динамическом вакууме при 673 К и обрабатывали кислородом, как описано в разделе 2.1, после чего на цеолит адсорбировали пропилен из газовой фазы (см. раздел 2.2) в количестве 600 мкмоль/г. Далее образцы цеолита с адсорбированным пропиленом прогревали при 573 К (образец А) и 773 К (образец Б) в течение 10 минут. Затем образец соединяли с ампулой, содержащей дегазированный дихлорметан, для десорбции продуктов превращения пропилена. Цеолит с пропиленом после реакции нагревали при 473 К в течение 6 часов, в то время как ампулу с CH₂Cl₂ удерживали в жидком азоте. Полученный раствор продуктов превращения пропилена (образцы А и Б) в CH₂Cl₂ был проанализирован к.х.н. Шашковым М. В. (ИК СО РАН) методом ГХ/МС. Использовалась следующая программа нагрева: 3 минуты при 323 К, затем увеличение температуры до 533 К со скоростью 10 К мин⁻¹. Масс-спектры были получены с использованием следующих параметров: электронная ионизация 70 эВ, сканирующий режим в области m/z от 40 до 500.

2.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были записаны и обработаны к.х.н. Просвириным И. П. (ИК СО РАН) на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Mg K α излучение, $h\nu = 1253,6$ эВ, 150 Вт). Порошок цеолита наносили на двухсторонний проводящий медный скотч, после чего образец переносили в спектрометр и вакуумировали (остаточное давление 10^{-8} мбар). Шкалу энергии связи калибровали по основным пикам Au 4f $_{7/2}$ (84,0 эВ) и Cu 2p $_{3/2}$ (932,67 эВ). Энергию связи пиков калибровали по положению пика C 1s (284,8 эВ), соответствующему поверхностным углеводородным отложениям (связи C–C и C–H). Энергия анализатора составляла 20 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для более узких спектральных областей (Ag 3d, Si 2p, C 1s и O 1s). Обработка данных осуществлялась с помощью программного пакета XPS Peak 4.1.

Глава 3. Механизмы превращения пропилена на медь- и серебросодержащих цеолитах

Как было описано в Главе 1, модифицирование цеолитных катализаторов Cu- и Ag-центрами приводит к существенному увеличению селективности по БТК в превращении легких алкенов. Также были получены данные о возможности окисления пропилена на цеолите Cu-ZSM-5. Однако были предложены противоречивые гипотезы относительно роли Cu- и Ag-центров в превращении алкенов. Что касается возможного механизма превращения легких алкенов на медь- и серебросодержащих цеолитах, выдвигались гипотезы об участии аллильных частиц, образование которых, однако, не было доказано с помощью экспериментальных методов.

В данной главе представлены результаты исследования превращения пропилена в качестве модельного алкена на образцах цеолита ZSM-5, селективно модифицированных различными Cu- и Ag-центрами – Cu²⁺/H-ZSM-5, CuO/H-ZSM-5 и Ag/H-ZSM-5.

Чтобы установить, как введение Cu- и Ag-центров в цеолиты влияет на механизм ароматизации пропилена, необходимо сравнить превращение алкена на металлсодержащих цеолитах с реакцией на H-форме цеолита. Превращение пропилена на H-ZSM-5 неоднократно изучалось с помощью спектроскопических методов [16, 69, 157, 158], однако полученные данные в значительной степени фрагментарны из-за различных экспериментальных условий и подходов, а также неоднозначна интерпретация спектральных характеристик. Чтобы иметь возможность корректно сравнить превращение пропилена на Cu- и Ag-модифицированных цеолитах H-ZSM-5 с реакцией на H-ZSM-5, интермедиаты и продукты превращения пропилена на всех образцах цеолитов были проанализированы методами ЯМР ВМУ и ИКС в сопоставимых условиях.

3.1 Превращение пропилена на цеолите H-ZSM-5 по данным ЯМР ВМУ и ИКС

На Рисунке 19 представлены спектры ¹³C ЯМР КП/ВМУ для (3-¹³C)пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5 (концентрация пропилена – 300 мкмоль/г). Соответствующие спектры ¹³C ЯМР ВМУ представлены в Приложении 1. После реакции пропилена при 296–423 К в спектрах ¹³C ЯМР (КП)/ВМУ наблюдаются только сигналы от олигомеров пропилена на 13, 22–24 и 33 м.д. от метильных и метиленовых групп и в области 135 м.д. от фрагментов >C=C< [101, 159] (Рисунок 19а, Приложение 1). При 423–573 К образуются алкил-замещенные циклопентенильные катионы, которые наблюдаются в спектрах по следующим характерным сигналам: сигналы на 155 (C-2) и 243 (C-1, C-3) м.д. принадлежат триметилциклопентенильному катиону, тогда как сигналы на 147 (C-2) и 249 (C-1, C-3) м.д. относятся к 1,3-диметилциклопентенильному катиону (Рисунок 19б–г, Приложение 1). Сигналы на 24 и 10 м.д. относятся к метильным группам, а сигнал на 48 м.д. к C-4 и C-5 атомам указанных катионов (Рисунок 2).

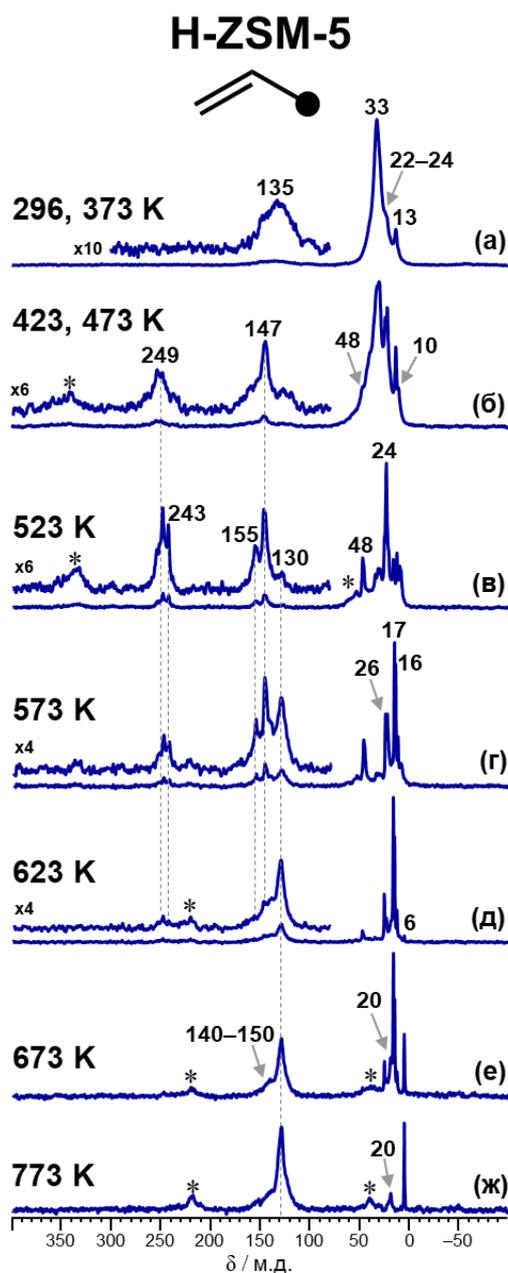


Рисунок 19 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для $(3\text{-}^{13}\text{C})$ пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5; образец был последовательно прогрет в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296 и 373 К (а), 423 и 473 К (б), 523 К (в), 573 К (г), 623 К (д), 673 К (е) и 773 К (ж); спектры, соответствующие 296 и 373 К (а) и 423 и 473 К (б) содержат одни и те же сигналы, поэтому для краткости приведен один спектр; звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

При $T \geq 523$ К на цеолите H-ZSM-5 образуются моноциклические метил-замещенные ароматические углеводороды, на что указывают сигналы в области 130 м.д. от атомов бензольного кольца и 20 м.д. от метильных групп [101] (Рисунок 19в–ж). Широкие сигналы в области 140–150 м.д. могут быть отнесены к олигомерам, а также к полициклическим ароматическим

углеводородам [101]. Параллельно наблюдается образование большого количества C_1 – C_4 алканов, о чем свидетельствуют сигналы на 13 и 26 м.д. от н-бутана, на 24 м.д. от изобутана, на 16 и 17 м.д. от пропана, на 6 м.д. от этана и на –8 м.д. от метана [101] (Приложение 1).

Превращение пропилена на цеолите H-ZSM-5 было также изучено методом ИКС, соответствующие ИК-спектры представлены на Рисунке 20. Отнесение наблюдаемых полос поглощения к интермедиатам и продуктам превращения пропилена содержится в Таблице 7.

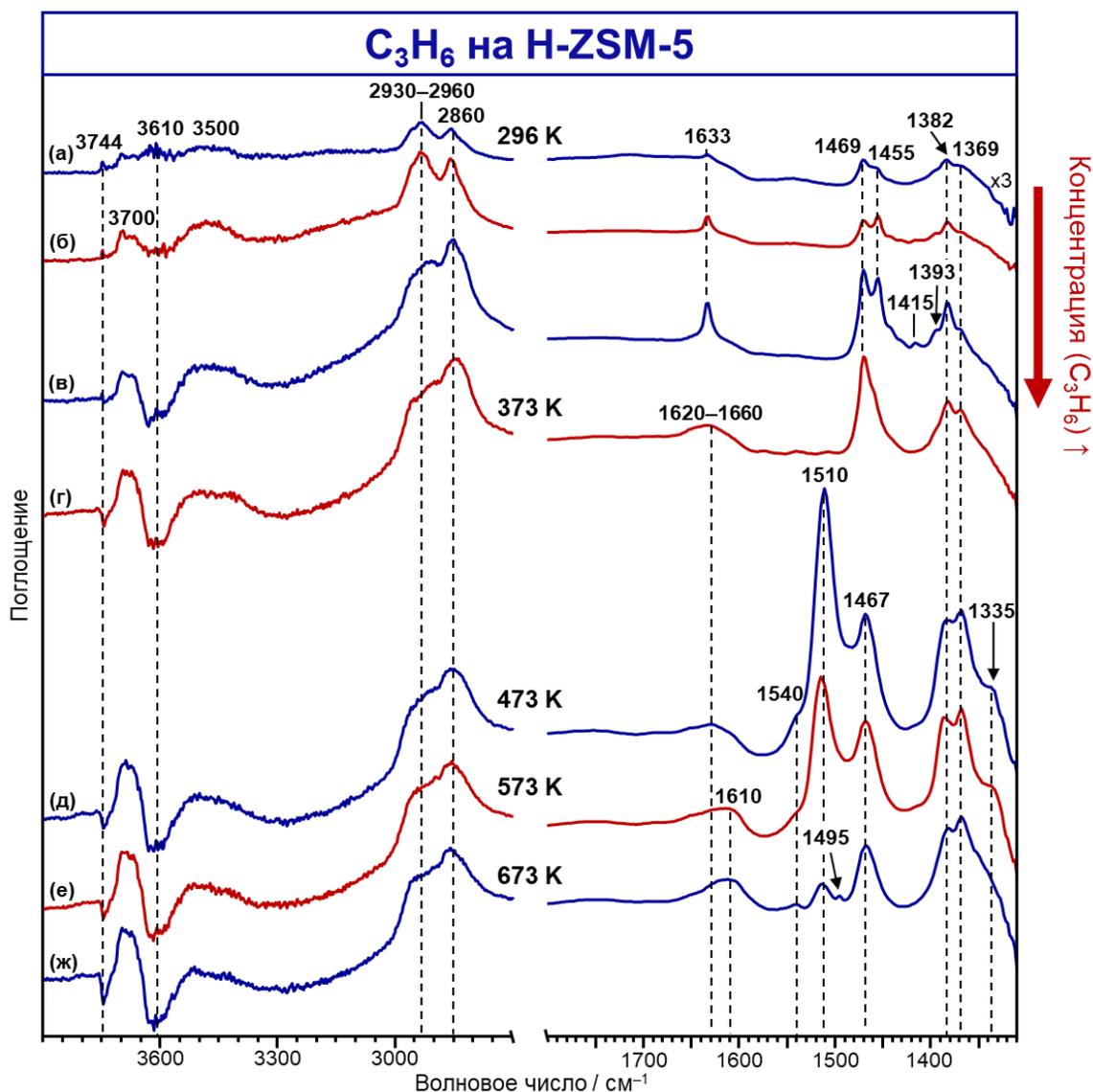


Рисунок 20 – Разностные ИК-спектры образца H-ZSM-5 с адсорбированным пропиленом (исходные спектры представлены в Приложении 2); на образец H-ZSM-5 последовательно адсорбировали несколько доз пропилена до достижения концентрации 100 (а), 330 (б) и 940 (в) мкмоль/г; далее образец был прогрет в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 373 К (г), 473 К (д), 573 К (е) и 673 К (ж)

Таблица 7 – Наблюдаемые полосы поглощения в ИК-спектрах пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5, и их отнесение к колебаниям функциональных групп соответствующих интермедиатов и продуктов превращения

Волновое число / см^{-1}	Адсорбированная частица	Функциональная группа	Тип колебания	Литературные данные
1415	π -комплекс пропилена с БКЦ	$=\text{CH}_2$	$\delta(\text{CH}_2)$	[39, 97]
1455		$-\text{CH}_3$	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1633		$-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[16]
1369	Олигомеры пропилена	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[86]
1382		$-\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{C}(\text{CH}_3)_2-$		
1393		$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
1467, 1469		$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	$\delta_a(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2)$	
1620–1660		$>\text{C}=\text{C}<$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
2860	Пропилен и олигомеры пропилена	$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	$2\delta_a(\text{CH}_3), \nu_s(\text{CH}_3), \nu_s(\text{CH}_2)$	[39, 86]
2930–2960			$\nu_s(\text{CH}_3), \nu_a(\text{CH}_3), \nu_a(\text{CH}_2)$	
1510	Алкил-замещенные циклопентенильные катионы	$[>\text{C}=\text{C}(\text{H}/\text{CH}_3)-\text{C}<]^+$	$\nu_a(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	[93]
1495	Моноциклические ароматические углеводороды	Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[86, 92, 160]
1610				
1335	Полициклические ароматические углеводороды	Атома кольца	$\nu(\text{C}-\text{C})$	[86, 160, 161]
1540			$\nu(\text{C}=\text{C})$	

При 296 К в ИК-спектре наблюдается набор полос поглощения, принадлежащих пропилену и его олигомерам (Таблица 7). Наличие полос деформационных колебаний δ_{CH} на 1369 и

1393 cm^{-1} , типичных для изопропильных и трет-бутильных фрагментов [86], указывает на образование разветвленных олигомерных алкенов. Полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) на 1633 cm^{-1} может быть надежно отнесена к π -комплексу пропилена с БКЦ [16], причем сдвиг полосы в красную область относительно газообразного пропилена (1652 cm^{-1} [97]) составляет 19 cm^{-1} . Набор перекрывающихся полос поглощения в области 1620–1660 cm^{-1} принадлежит олигомерам пропилена ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Одновременно полоса валентного колебания на 3610 cm^{-1} от групп $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ сдвигается в красную область ($\Delta\nu \approx 100 \text{ cm}^{-1}$) вследствие взаимодействия БКЦ с пропиленом и его олигомерами.

После прогрева образца H-ZSM-5 с адсорбированным пропиленом при 373 К полосы поглощения, принадлежащие π -комплексу пропилена, пропадают из спектра, тогда как интенсивность полос поглощения, соответствующих олигомерам пропилена, растет (Рисунок 20, Таблица 7). Следовательно, пропилен полностью олигомеризуется. При 473 К в ИК-спектре появляется интенсивная полоса поглощения на 1510 cm^{-1} , которая относится к валентному колебанию (ν_{CCC}) алкил-замещенных циклопентенильных катионов [93]. В отличие от метода ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 19), метод ИКС не позволяет отличить различные по числу метильных заместителей циклопентенильные катионы. Полосы поглощения на 1610 и 1495 cm^{-1} , появляющиеся в ИК-спектрах при $T \geq 573 \text{ K}$, по всей видимости, относятся к валентным колебаниям ароматического кольца в метил-замещенных бензолах [86, 92, 160]. Малоинтенсивные полосы поглощения в области 1540 и 1320–1360 cm^{-1} могут принадлежать конденсированным ароматическим углеводородам [160]. Можно отметить, что силанольные группы (SiOH) также вовлечены во взаимодействие с продуктами превращения пропилена, о чем свидетельствует уширение и сдвиг в красную область соответствующей полосы ν_{OH} с 3744 cm^{-1} на 3700 cm^{-1} (Рисунок 20, Приложение 2).

Таким образом, данные ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ и ИКС позволяют установить следующие стадии превращения пропилена на H-ZSM-5. Сначала протекает интенсивная олигомеризация пропилена, которой предшествует образование π -комплекса пропилена с БКЦ. Далее идет процесс сопряженной полимеризации, на что указывает обнаружение ее ключевых интермедиатов – алкил-замещенных циклопентенильных катионов. В конечном счете, продуктами реакции являются ароматические углеводороды и C_1 – C_4 алканы.

3.2 Окисление и ароматизация пропилена на медьсодержащих цеолитах ZSM-5

Интермедиаты и продукты превращения пропилена по данным ЯМР ВМУ

На Рисунке 21 представлены спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена, адсорбированных на цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (концентрация пропилена – 260 мкмоль/г). Соответствующие спектры ^{13}C ЯМР ВМУ представлены в Приложении 3.

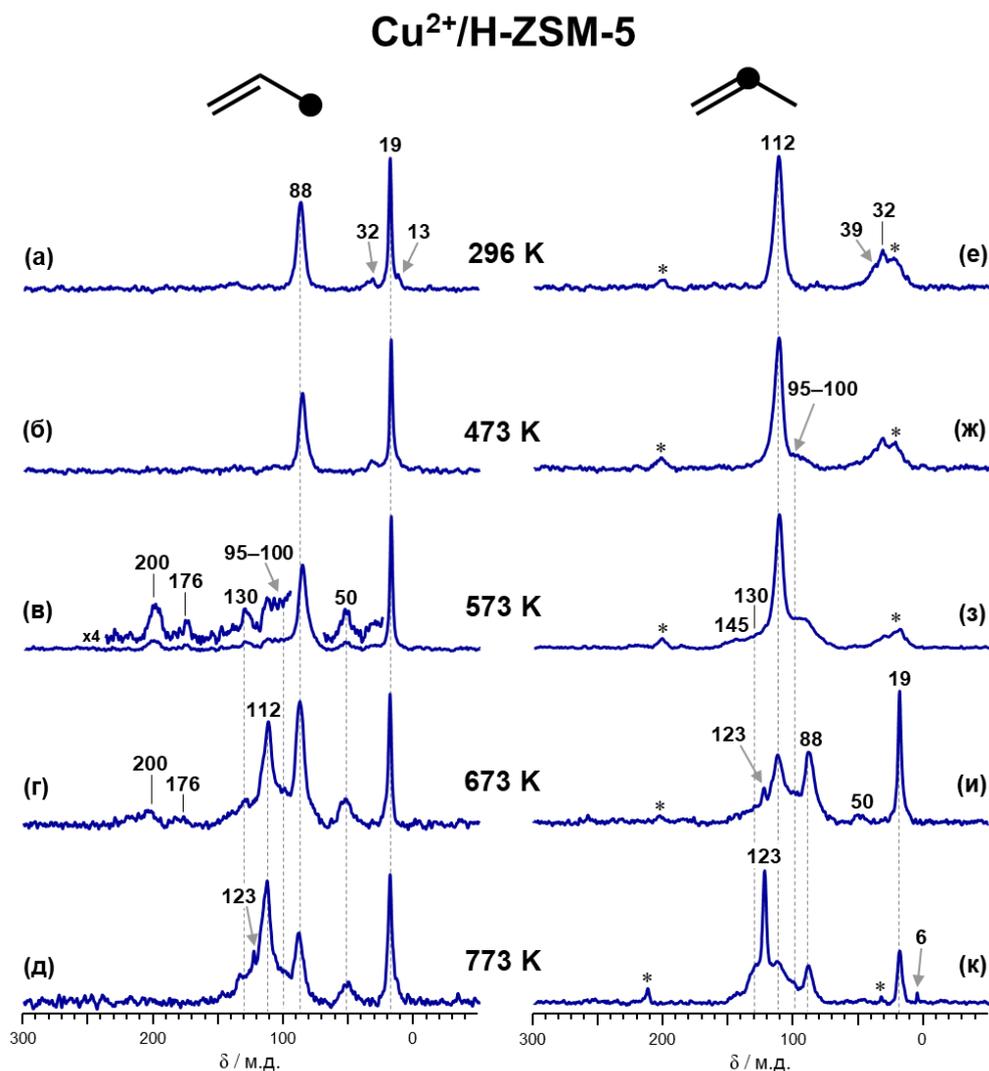


Рисунок 21 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена (а–д) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена (е–к), адсорбированных на цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296 К (а, е), 473 К (б, ж), 573 К (в, з), 673 К (г, и) и 773 К (д, к); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

При адсорбции пропилена на $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ наиболее интенсивные сигналы в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ наблюдаются на 19 и 88 м.д. для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена (Рисунок 21а) и на 112 м.д. для ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена (Рисунок 21е). Наблюдение двух сигналов для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена,

изначально содержащего ^{13}C -метку только в метильной группе, свидетельствует о перемешивании ^{13}C -метки между С-3 и С-2 позициями в молекуле пропилена посредством изомеризации двойной связи. Значения химических сдвигов для $=\text{CH}_2$ и $-\text{C}(\text{H})=$ групп пропилена, адсорбированного на $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, сильно отличаются от пропилена, физически адсорбированного на цеолиты и оксиды металлов (110–117 м.д. для $=\text{CH}_2$ и 132–141 м.д. для $-\text{C}(\text{H})=$) [15, 162]. Таким образом, при адсорбции пропилена на $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ сигналы от групп $=\text{CH}_2$ и $-\text{C}(\text{H})=$ сдвигаются в сильное поле на 20–29 м.д., что может указывать на увеличение электронной плотности на фрагменте $\text{C}=\text{C}$ молекулы пропилена. Таким образом, данные ^{13}C ЯМР КП/ВМУ говорят об образовании π -комплекса пропилена с медными центрами, причем обратное донирование d-электронов меди на π^* -разрыхляющие орбитали пропилена, вероятно, преобладает над прямым донированием π -электронов пропилена на свободные d-орбитали меди [163, 164].

Малоинтенсивные сигналы на 13, 32 и 39 м.д., наблюдаемые в спектрах при 296–473 К (Рисунок 21а,б,е,ж), принадлежат продуктам олигомеризации пропилена, протекающей в небольшой степени при данных температурах [101]. При прогреве образца $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом при 573 К в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ появляются новые сигналы (Рисунок 21в,з). Сигнал на 200 м.д. является характерным для карбонильных групп насыщенных и ненасыщенных альдегидов и кетонов [101]. Сигнал на 176 м.д. указывает на образование поверхностного формиата [165], в то время как сигнал на 50 м.д. свидетельствует об образовании метокси-частиц [166–168]. Отнесение сигналов на 130, 145 и 95–100 м.д. является нетривиальной задачей. Данные сигналы могут принадлежать либо σ,π -аллильным частицам [15, 113, 123, 169], образующимся из π -комплексов пропилена на медных центрах, либо олигомерам и продуктам окисления пропилена. При 523–773 К в системе наблюдается накопление диоксида углерода, детектируемого в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ по сигналу на 125 м.д. (Приложение 3).

При 673 К протекает перемешивание ^{13}C -метки между С-1 и С-2 позициями в π -комплексе пропилена, так как в спектре $(3\text{-}^{13}\text{C})$ пропилен появляется сигнал на 112 м.д., а в спектре $(2\text{-}^{13}\text{C})$ пропилен – сигналы на 88 и 19 м.д. (Рисунок 21г,и). При 773 К конечными продуктами превращения пропилен являются простые ароматические углеводороды (БТК), наблюдаемые в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ по сигналам на 123 м.д. от атомов бензольного кольца и на 19 м.д. от метильных заместителей (Рисунок 21д,к) [101]. Также по сигналам на 6 и –8 м.д. наблюдается образование этана и метана (Приложение 3). Широкие слабые сигналы в области 130–140 м.д. могут быть отнесены к полициклическим ароматическим соединениям (Рисунок 21д,к) [101].

На Рисунке 22 представлены спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для $(3\text{-}^{13}\text{C})$ пропилен и $(2\text{-}^{13}\text{C})$ пропилен, адсорбированных на цеолит $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (концентрация пропилен –

260 мкмоль/г). Соответствующие спектры ^{13}C ЯМР ВМУ представлены в Приложении 4. Было получено, что спектры ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ для пропилена, адсорбированного на образцы $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$, очень схожи и содержат одни и те же наборы сигналов, отнесение которых обсуждается выше. Следовательно, медные центры в цеолитах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ приводят к образованию одинаковых по своей природе поверхностных интермедиатов, наблюдаемых в спектрах ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ.

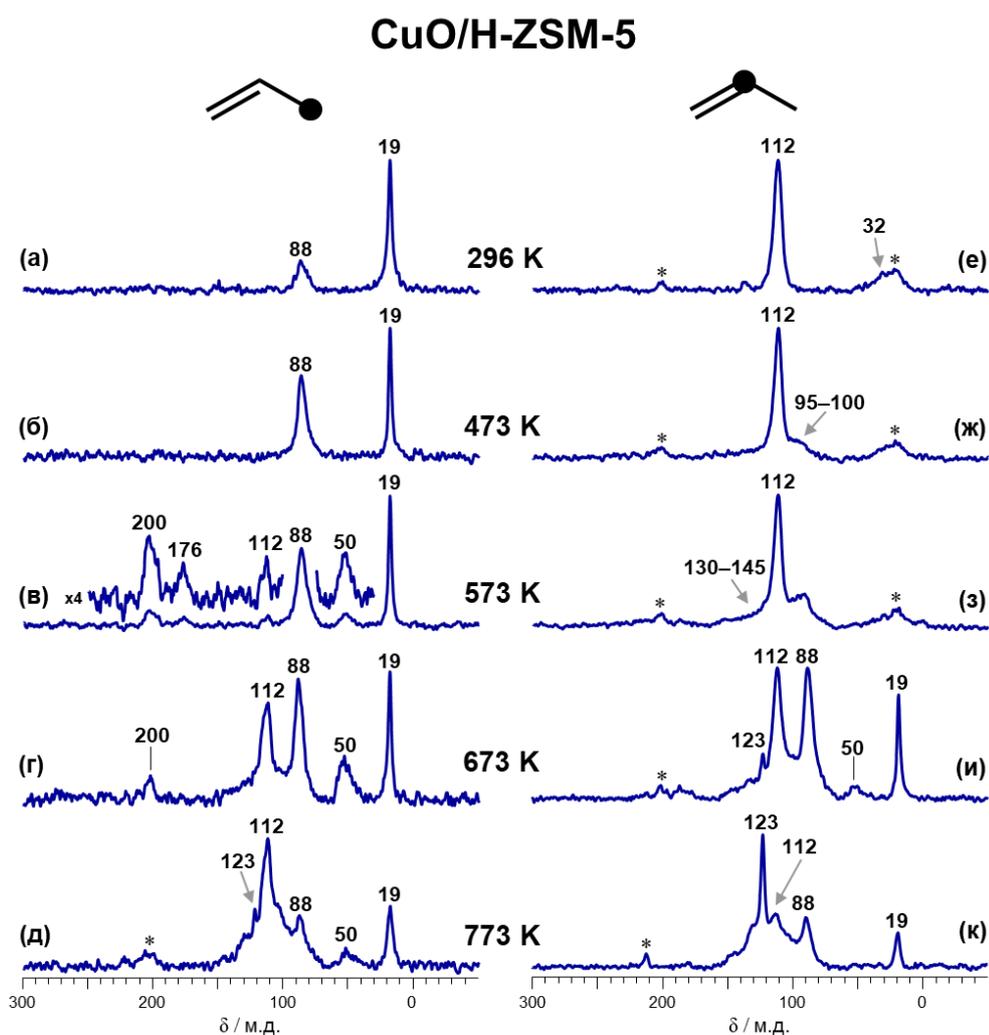


Рисунок 22 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена (а–д) и (2- ^{13}C)пропилена (е–к), адсорбированных на цеолит $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296 К (а, е), 473 К (б, ж), 573 К (в, з), 673 К (г, и) и 773 К (д, к); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ • указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Интермедиаты и продукты превращения пропилена по данным ИКС

На Рисунке 23 представлены разностные ИК-спектры образцов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом. Видно, что спектры для двух образцов похожи и

содержат одинаковый набор полос поглощения. Поэтому последующее описание полос и их отнесения применимо к превращению пропилена как на $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, так и на $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$. В Таблице 8 представлено отнесение наблюдаемых полос к колебаниям функциональных групп в составе соответствующих интермедиатов и продуктов превращения.

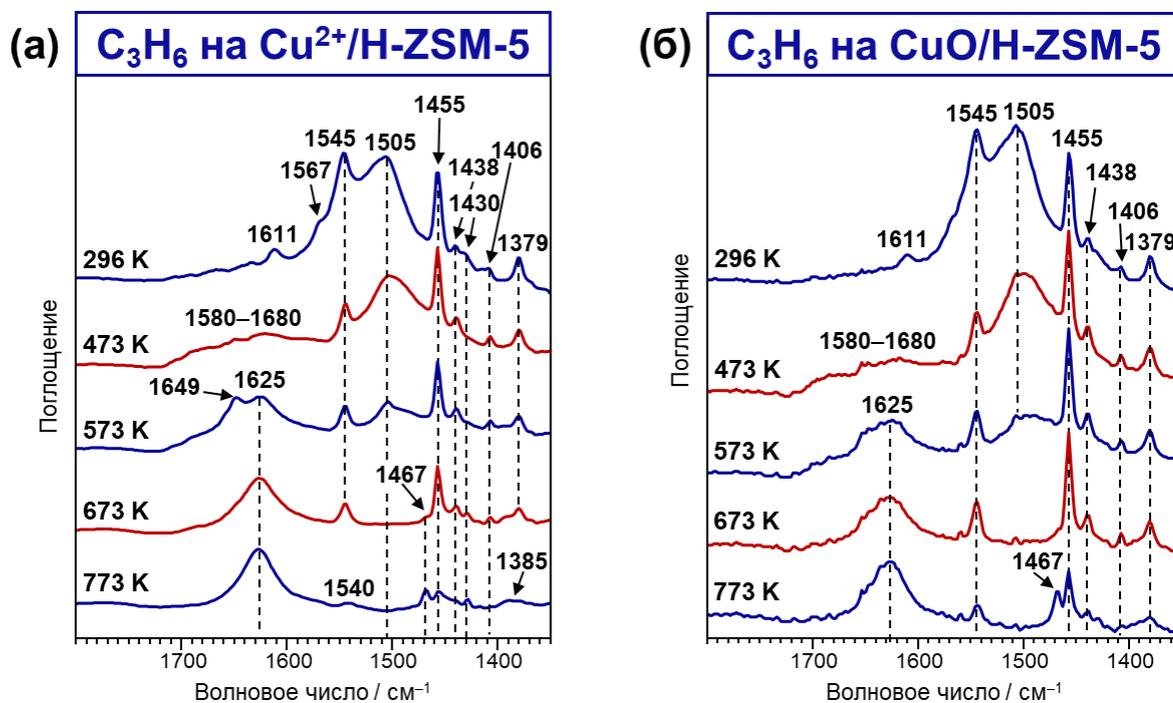


Рисунок 23 – Разностные ИК-спектры образцов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (а) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (б) с адсорбированным пропиленом (исходные спектры представлены в Приложении 5); на образцы цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ было адсорбировано 300 мкмоль/г пропилена; далее образцы были прогреты в режиме *ex situ* при 296–773 К в течение 5 минут

При 296 К в ИК-спектрах присутствует набор полос деформационных колебаний групп $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ пропилена [39] (Рисунок 23, Таблица 8). Интересно, что в спектрах полоса валентного колебания связи $\text{C}=\text{C}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) не обнаруживается в области 1653 cm^{-1} , что характерно для газообразного пропилена [97], или, например, на $1634\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$, как наблюдается при адсорбции пропилена на SiO_2 или NaY [39]. Вместо этого в спектрах можно видеть интенсивные перекрывающиеся полосы в области 1505 и 1545 cm^{-1} с плечом на 1567 cm^{-1} (возможное разложение ИК-спектров на отдельные компоненты представлено на Рисунке 24). Полосы на $1540\text{--}1575 \text{ cm}^{-1}$ ранее наблюдались для пропилена, адсорбированного на медьсодержащих цеолитах, и были отнесены к π -комплексам пропилена, в которых связь $\text{C}=\text{C}$ ослабляется из-за взаимодействия с медными центрами [35, 40, 42, 94]. Таким образом, полосы на 1545 и 1567 cm^{-1} соответствуют колебанию $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в π -комплексах пропилена с медными центрами в цеолитах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$.

Таблица 8 – Наблюдаемые полосы поглощения в ИК-спектрах пропилена, адсорбированного на медьсодержащий цеолит ZSM-5, и их отнесение к колебаниям функциональных групп соответствующих интермедиатов и продуктов превращения

Волновое число / см^{-1}	Функциональная группа	Тип колебаний	Литературные данные
1379	$-\text{CH}_3$ (π -комплекс пропилена с Cu-центрами)	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[39, 97]
1406	$=\text{CH}_2$ (π -комплекс пропилена с Cu-центрами)	$\delta(\text{CH}_2)$	
1430	$-\text{CH}_3$ (π -комплекс пропилена с Cu-центрами)	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1438			
1455			
1545, 1567	$-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ (π -комплекс пропилена с Cu-центрами)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[35, 40, 42, 94]
1505	$[\text{>C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}<]^-$ (аллилмедные частицы)	$\nu_a(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	[170-172]
1611	$\text{>C}=\text{C}<$ (олигомеры пропилена)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[86]
1580–1680	$\text{>C}=\text{O}$, $\text{>C}=\text{C}<$ (карбонильные соединения, олигомеры пропилена)	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$	[42]
1625	$-\text{C}(\text{H})=$ (ароматические углеводороды)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[86, 92, 160]
1467	$-\text{CH}_3$ (ароматические углеводороды)	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1540	$-\text{C}(\text{H})=$ (полициклические ароматические углеводороды)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[86, 160, 161]
1385		$\nu(\text{C}-\text{C})$	
2157, 2109	CO	$\nu(\text{CO})$	[173]
2855	$-\text{CH}_3$ (π -комплекс пропилена с Cu-центрами и олигомеры пропилена)	$2\delta_a(\text{CH}_3)$	[39, 97]
2920–2930		$\nu_s(\text{CH}_3)$	
2960–2970		$\nu_a(\text{CH}_3)$	
3000	$-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ (π -комплекс пропилена с Cu-центрами)	$\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH})$	

Полоса поглощения в области 1505 см^{-1} типична для аллильных соединений (ν_{CCC}) как анионной [170-172], так и катионной [93] природы. При исследовании превращения легких алкенов на H-формах цеолитов полосы поглощения в данной области, наблюдаемые при $T \geq 473\text{ К}$, относят к алкил-замещенным циклопентенильным катионам [93, 158]. В случае превращения пропилена на $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$, полоса в области 1505 см^{-1} появляется в спектрах сразу при 296 К , а при повышении температуры реакции ее интенсивность снижается. Более того, циклопентенильные катионы характеризуются специфическими сигналами в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 2, Рисунок 19), которые в настоящем исследовании не наблюдались (Рисунок 21, Рисунок 22). Таким образом, полоса поглощения на 1505 см^{-1} может быть надежно отнесена к анионным аллилмедным частицам. Малоинтенсивная полоса на 1611 см^{-1} может быть отнесена к валентному колебанию связи $\text{C}=\text{C}$ в олигомерах пропилена.

При нагревании образца при $473\text{--}573\text{ К}$ в спектрах появляются широкие перекрывающиеся полосы поглощения в области $1580\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, которые могут принадлежать различным продуктам олигомеризации и окисления пропилена (Рисунок 23, Рисунок 24). Так, полоса валентного колебания карбонильной группы (ν_{CO}), наблюдаемая на $1720\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ для газообразных и физически адсорбированных кетонов и альдегидов, может сдвигаться в красную область ($1670\text{--}1690\text{ см}^{-1}$) при возмущении данного колебания [174]. Таким образом, сопряженные и/или взаимодействующие с медными центрами карбонильные соединения могут объяснять наблюдаемые полосы на $1650\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 24). Полосы поглощения в области $1580\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к фрагментам $\text{C}=\text{C}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) олигомерных алкенов или ненасыщенных карбонильных соединений, адсорбированных на медных центрах [42, 174]. С повышением температуры реакции интенсивность указанных полос поглощения растет, в то время как интенсивность полос поглощения, соответствующих π -комплексу пропилена и аллилмедным частицам, уменьшается.

Дальнейшее окисление карбонильных соединений приводит к образованию монооксида углерода, детектируемого в ИК-спектрах (Рисунок 25). Полоса поглощения на 2157 см^{-1} может быть отнесена к валентному колебанию CO , взаимодействующего с центрами Cu^+ , которые могут образовываться в результате восстановления центров $\text{Cu}^{2+}\text{--O}^{2-}$ в ходе превращения пропилена [175, 176]. Малоинтенсивная полоса на 2109 см^{-1} (ν_{CO}) может принадлежать CO , адсорбированному на центры Cu^0 [177].

При $T \geq 573\text{ К}$ наблюдается образование простых ароматических углеводородов (БТК) по полосам поглощения на 1625 и 1467 см^{-1} [92, 178, 179]. Малоинтенсивные полосы поглощения в

области 1540 и 1385 cm^{-1} могут быть отнесены к полициклическим ароматическим соединениям, образующимся в малых количествах при $T > 673$ K [86, 160, 161].

Следует отметить, что мостиковые группы Si-O(H)-Al , так же как и группы SiOH , вовлечены в превращение пропилена, о чем свидетельствуют снижение интенсивности полос поглощения, характеризующих валентные колебания связей O-H (ν_{OH}) на 3610 cm^{-1} (Si-O(H)-Al) и 3745 cm^{-1} (SiOH), их уширение сдвиг в красную область спектра на 100 – 200 и 65 cm^{-1} , соответственно, вследствие взаимодействия с адсорбированными углеводородными частицами (Рисунок 26) [16].

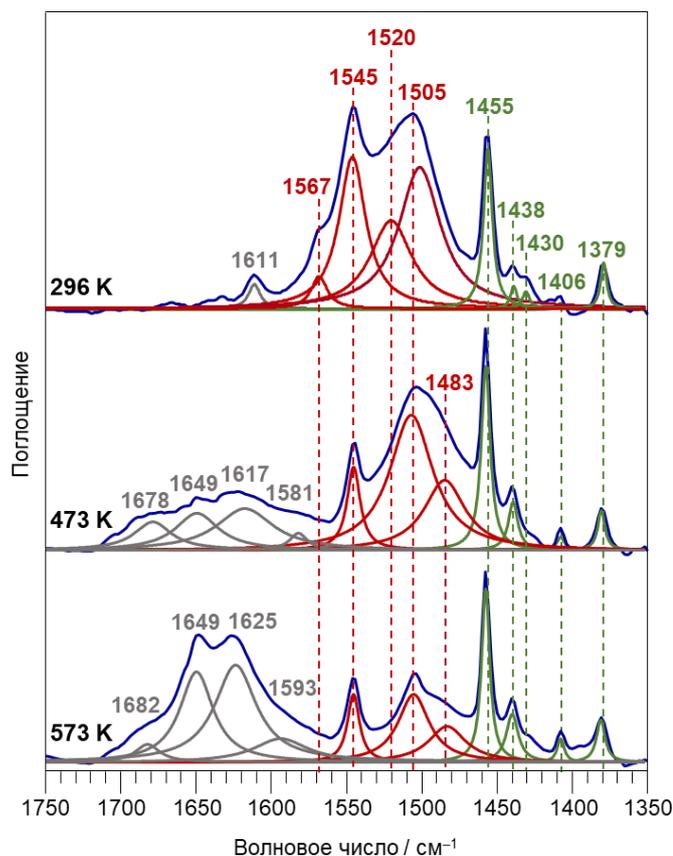


Рисунок 24 – Разложение на компоненты разностных ИК-спектров образца $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом; полосы, соответствующие деформационным колебаниям групп $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ пропилена, обозначены зеленым; полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и $\nu_{\text{C}-\text{C}}$, характеризующие колебания производных пропилена, обозначены красным; полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и $\nu_{\text{C}-\text{O}}$, показывающие колебания в молекулах продуктов олигомеризации и окисления пропилена, обозначены серым

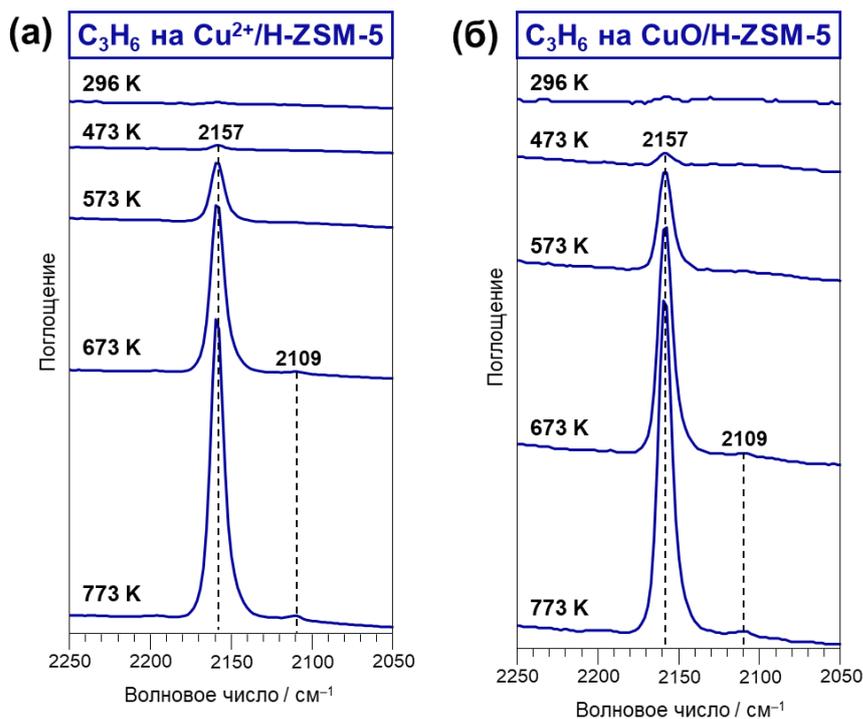


Рисунок 25 – Разностные ИК-спектры образцов $Cu^{2+}/H-ZSM-5$ (а) и $CuO/H-ZSM-5$ (б) с адсорбированным пропиленом, представленные в области 2250–2050 cm^{-1} ; образцы с адсорбированным пропиленом (300 мкмоль/г) были прогреты в течение 5 минут при 296–773 К

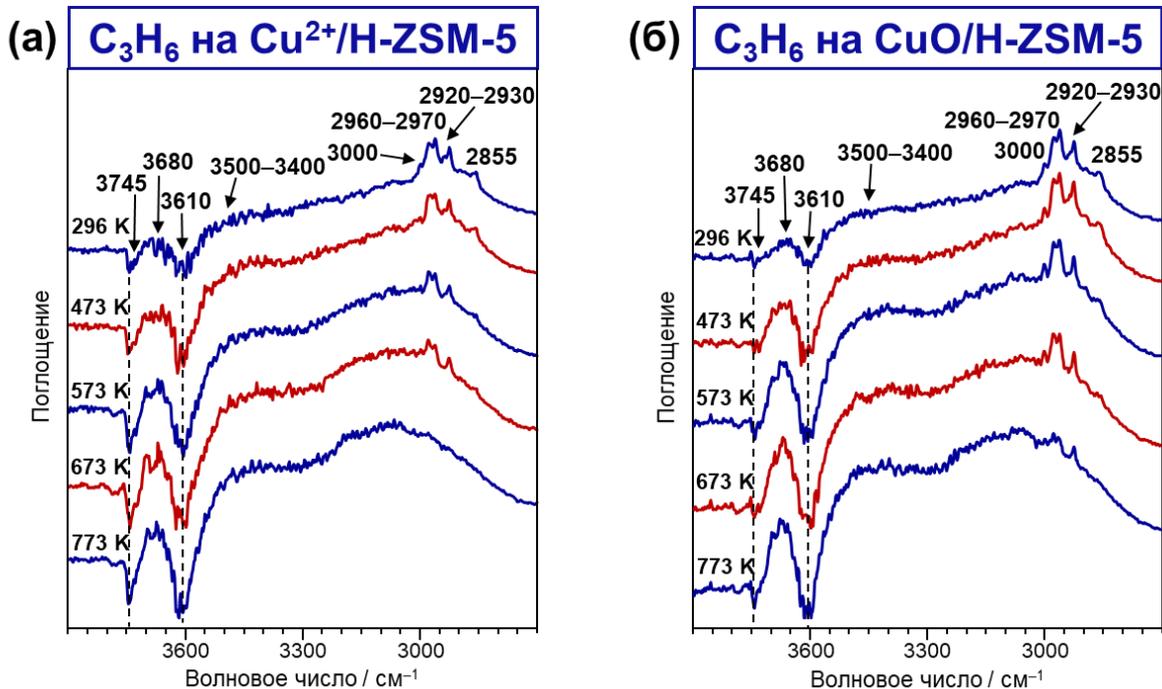


Рисунок 26 – Разностные ИК-спектры образцов $Cu^{2+}/H-ZSM-5$ (а) и $CuO/H-ZSM-5$ (б) с адсорбированным пропиленом, представленные в области полос поглощения колебаний ν_{CH} и ν_{OH} при 3900–2700 cm^{-1} (исходные спектры представлены в Приложении 5); образцы с адсорбированным пропиленом (300 мкмоль/г) были прогреты в течение 5 минут при 296–773 К

Анализ продуктов превращения пропилена методом ГХ/МС

Для уточнения природы продуктов превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах было проведено исследование методом ГХ/МС. Было приготовлено два образца цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом, прогретых при 573 и 773 К. Продукты превращения пропилена при данных температурах были экстрагированы с цеолита при помощи дихлорметана и проанализированы. Как видно из данных, представленных в Таблице 9, основным продуктом превращения пропилена при 573 К является акролеин, в то время как при 773 К преимущественно образуются простые ароматические углеводороды (бензол, толуол). Также были обнаружены пропан, изопентан и изопентен, возможные пути образования которых будут обсуждаться ниже.

Таблица 9 – Продукты превращения пропилена на $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ при 573 К и 773 К по данным ГХ/МС

Продукт	Относительное содержание / %	
	573 К	773 К
Пропан	7,8	20,1
Акролеин	71,9	–
Изопентан	15,4	–
Изопентен	4,9	3,6
Бензол	–	15,5
Толуол	–	60,8

Ключевые интермедиаты и продукты превращения пропилена

По данным ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС превращение пропилена на Cu -модифицированных цеолитах ZSM-5 существенно отличается от реакции на H-ZSM-5, характеризующейся быстрой олигомеризацией при низких температурах (Рисунок 19) [16, 157]. Методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС было зафиксировано образование следующих интермедиатов и продуктов превращения пропилена на $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$. Образование π -комплекса пропилена с медными центрами наблюдалась по сигналам на 19 ($-\text{CH}_3$), 112 ($=\text{C}(\text{H})-$) и 88 м.д. ($=\text{CH}_2$), а также по полосам $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ на 1545 и 1567 cm^{-1} . Об образовании аллилмедных частиц при 296 К свидетельствует полоса поглощения в области 1505 cm^{-1} , однако данные частицы не были зафиксированы в

спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ. Возможно, отсутствие сигналов от аллилмедных интермедиатов связано с их большой шириной и малой интенсивностью вследствие взаимодействия аллильных частиц с парамагнитными центрами Cu^{2+} . Так как анализ продуктов превращения пропилена методом ГХ/МС при 573 К показал образование акролеина в качестве основного продукта, следующие сигналы в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ могут быть надежно отнесены к акролеину: 200 м.д. ($-\text{C}(\text{H})=\text{O}$), 130 и 145 м.д. ($-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$). Олигомеры пропилена наблюдаются в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ по сигналам на 13 и 32–39 м.д. от групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$, в то время как сигналы от внутренних связей $\text{C}=\text{C}$ вносят вклад в широкий сигнал в области 145 м.д. Как акролеин, так и олигомеры пропилена характеризуются полосами поглощения в области 1580–1680 cm^{-1} в ИК-спектрах. С помощью метода ^{13}C ЯМР КП/ВМУ были обнаружены этан и метан по сигналам на 6 и –8 м.д., соответственно, тогда как изопентан, изопентен и пропан детектировались в экспериментах ГХ/МС. Были обнаружены следующие C_1 -частицы: поверхностный метоксид (50 м.д.), поверхностный формиат (176 м.д.), CO (2157 cm^{-1}) и CO_2 (125 м.д.). Бензол и толуол, детектируемые по сигналам на 123 и 19 м.д. и полосам поглощения на 1625 и 1467 cm^{-1} , являются основными ароматическими продуктами при 773 К. Также наблюдается образование небольших количеств конденсированных ароматических углеводородов, о чем свидетельствуют сигналы на 130–140 м.д. и полосы поглощения на 1540 и 1385 cm^{-1} .

Механизм превращения пропилена с участием медных центров в цеолитах

На основании наблюдаемых методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, ИКС и ГХ/МС интермедиатов и продуктов превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах ZSM-5 можно предложить следующий механизм реакции (Рисунок 27). На первом этапе пропилен адсорбируется на медных центрах с образованием стабильного при 296–673 К π -комплекса. Далее протекает диссоциативная адсорбция пропилена с образованием аллилмедной частицы и группы OH (БКЦ). Последующее превращение пропилена идет по двум параллельным путям – окисление и ароматизация. Окисление наблюдается при меньшей температуре ($T \leq 573$ К), причем основным продуктом является акролеин. В работах [35, 180, 181] высказывались предположения о возможном образовании аллильных интермедиатов в ходе окисления пропилена на различных медьсодержащих катализаторах, однако однозначных экспериментальных свидетельств образования аллилов не было получено. Результаты настоящей работы говорят об образовании аллилмедных интермедиатов как предшественников акролеина, что было доказано методом ИКС. Окисление аллилмедной частицы, по всей видимости, протекает через встраивание кислорода по связи $\text{Cu}-\text{C}$, после чего может десорбироваться акролеин. Роль окислителя, вероятно, играют медные оксо-кластеры, центры $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$, которые, как известно, способны окислять метан в мягких условиях [34, 136].

Ароматические углеводороды детектируются при $T \geq 673$ К, причем основными продуктами при 773 К являются бензол и толуол. Как обсуждалось в Главе 1, введение медьсодержащих центров в цеолитные катализаторы оказывает промотирующее влияние на ароматизацию алкенов, что ранее объясняли вовлечением медных центров в процесс превращения алкена. Были сделаны предположения об участии аллилмедных интермедиатов, которые не были подтверждены экспериментально или с помощью квантово-химических расчетов. Учитывая полученные спектроскопические данные об образовании поверхностных аллильных частиц, можно утверждать, что олигомеризация пропилена на медьсодержащем цеолите ZSM-5 действительно протекает по аллильному механизму. Более того, отсутствие сигналов от алкоксидов в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и стабильность π -комплекса пропилена с медными центрами при высоких температурах указывают на то, что вклад олигомеризации алкена на БКЦ незначителен. Таким образом, рост углеводородной цепи осуществляется путем встраивания молекулы пропилена по связи $\text{Cu}-\text{C}$ в аллилмедном интермедиате. Далее олигомеры могут подвергаться дегидроциклизации на БКЦ с образованием ароматических углеводородов. Стоит отметить, что методом ИКС было показано вовлечение БКЦ в превращение пропилена при высоких температурах.

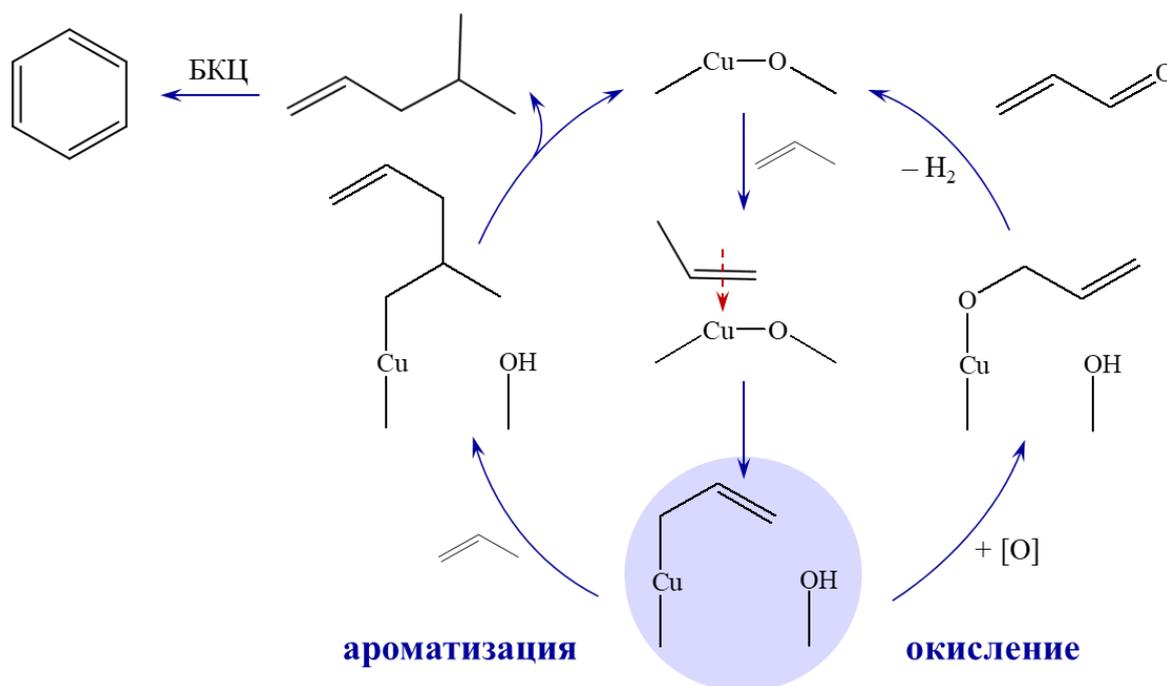


Рисунок 27 – Механизм превращения пропилена на медьсодержащем цеолите ZSM-5; символом $-\text{Cu}-\text{O}-$ обозначены центры $\text{Cu}^{2+}(\text{OZ}^-)_2$, где OZ^- – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса ($\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$) и оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$; символом $-\text{O}-\text{H}$ обозначен БКЦ (группа $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$); символом $[\text{O}]$ обозначен окислитель, которым является центр $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$

Помимо продуктов ароматизации и окисления наблюдалось образование метана и других легких алканов, что указывает на крекинг олигомеров пропилена. При 573–673 К метан преимущественно находится в форме поверхностного метоксида, который может окисляться на центрах $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$, образуя поверхностные формиаты и, в конечном счете, CO_2 [137, 167]. На более поздних стадиях превращения при $T > 673$ К легкие алканы также могут образовываться в результате деалкилирования алкил-замещенных бензолов.

Роли медных центров и БКЦ в превращении пропилена

Как было получено по данным ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ и ИКС, образцы цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ превращают пропилен схожим образом, через образование одинаковых промежуточных частиц. Следовательно, образование π -комплексов и аллильных частиц из пропилена происходит на центрах $-\text{Cu}-\text{O}-$. Для цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, данные центры представлены катионами Cu^{2+} и кислородом из фрагментов $\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$ каркаса цеолита. Для цеолита $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ фрагмент Cu^{2+} происходит из оксо-кластера $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$, тогда как кислород происходит либо из оксо-кластера, либо из решетки цеолита ($\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$). Таким образом, оба типа медных центров, Cu^{2+} и $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$, могут стабилизировать пропилен, осуществлять активацию связи $\text{C}-\text{H}$ и олигомеризацию по аллильному пути. Специфическая роль центров $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$, присутствующих в обоих образцах (20 % всей меди в $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и 100 % – в $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$), состоит в окислении аллильных частиц.

Бренстедовские кислотные центры медьсодержащих цеолитов также участвуют в превращении пропилена. Во-первых, БКЦ отвечают за протолитический крекинг олигомеров и образование метана. Во-вторых, БКЦ вовлечены в дегидроциклизацию олигомеров, приводящую к образованию ароматических углеводородов. Доказательством участия БКЦ в реакциях пропилена служит наблюдение процесса перемешивания ^{13}C -метки между C-1 и C-2 позициями в адсорбированном пропилене, которое, как считается, протекает через образование протонированных циклопропановых интермедиатов [182].

3.3 Ароматизация пропилена на серебросодержащем цеолите ZSM-5

Интермедиаты и продукты превращения пропилена по данным ЯМР ВМУ

На Рисунке 28 представлены спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена, адсорбированных на цеолит $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$ (концентрация пропилена – 300 мкмоль/г). Соответствующие спектры ^{13}C ЯМР ВМУ представлены в Приложении 6. Видно, что полученные спектры полностью отличаются от спектров ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ, соответствующих превращению пропилена на H-ZSM-5 (Рисунок 19, Приложение 1). Наиболее

явной отличительной чертой реакции пропилена на Ag/H-ZSM-5 является отсутствие интенсивной олигомеризации при 296 К.

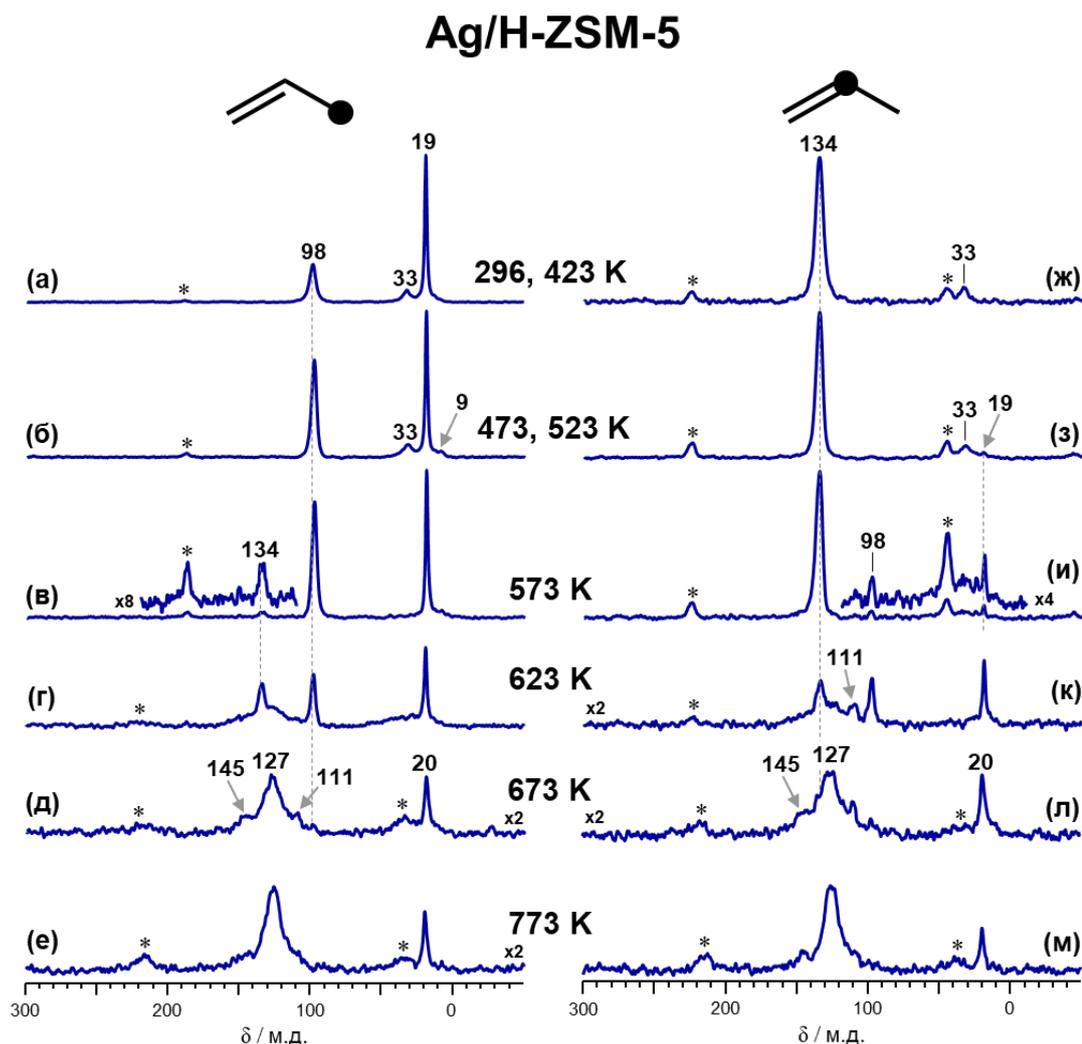


Рисунок 28 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена (а–е) и (2- ^{13}C)пропилена (ж–м), адсорбированных на цеолит Ag/H-ZSM-5; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296 и 423 К (а, ж), 473 и 523 К (б, з), 573 К (в, и), 623 К (г, к), 673 К (д, л) и 773 К (е, м); спектры, соответствующие температурам 296 и 423 К (а, ж), 473 и 523 К (б, з) содержат одни и те же сигналы, поэтому для краткости приведен один спектр для каждой пары; звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ • указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Пропилен, адсорбированный на Ag/H-ZSM-5 (Рисунок 28, Приложение 6), имеет следующие сигналы в спектрах ^{13}C ЯМР (КП)ВМУ: 98 м.д. (С-1), 134 м.д. (С-2) и 19 м.д. (С-3). Обнаружение двух сигналов (98 и 19 м.д.) в спектре (3- ^{13}C)пропилена указывает на перемешивание ^{13}C -метки между С-1 и С-3 позициями в молекуле пропилена вследствие изомеризации двойной связи (Рисунок 29). Также стоит отметить, что сигнал от группы $=\text{CH}_2$

пропилена сдвинут в сильное поле на 18 м.д. относительно соответствующего сигнала пропилена в растворе [101], в то время как сигналы от групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{C}(\text{H})=$ не меняют своего положения. Данное наблюдение указывает на образование π -комплекса пропилена с центрами Ag^+ , причем сдвиг сигнала группы $=\text{CH}_2$ в сильное поле может объясняться преобладанием вклада обратного π -дониорования d-электронов серебра на π^* -орбитали пропилена в образовании π -комплекса [95]. Ранее сдвиг сигнала этилена в спектре ^{13}C ЯМР в сильное поле наблюдался при образовании комплексов с катионом Ag^+ в растворах [183].

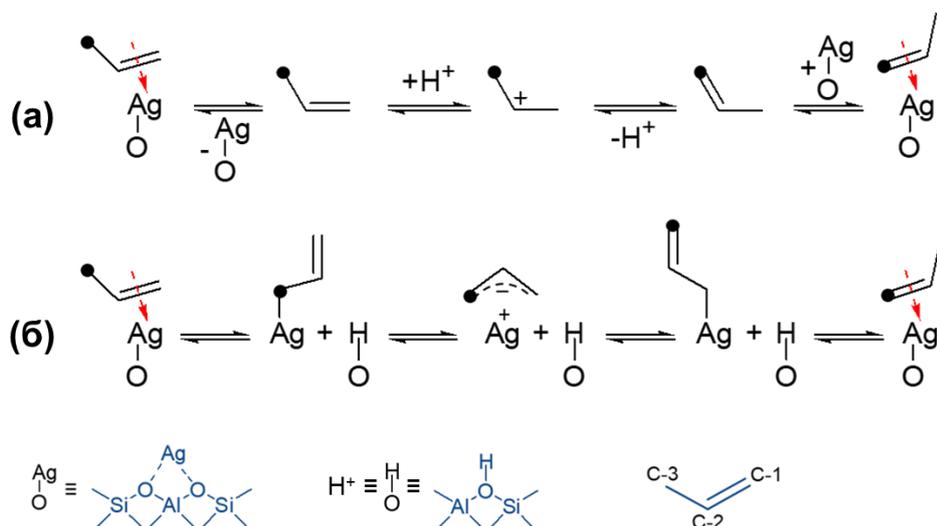


Рисунок 29 – Возможные механизмы перемешивания ^{13}C -метки между C-1 и C-3 позициями в π -комплексе пропилена на Ag/H-ZSM-5 вследствие изомеризации двойной связи: путем протонирования-депротонирования на БКЦ (а); через образование аллильных частиц на центрах Ag^+ (б); символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Пропилен, адсорбированный на Ag/H-ZSM-5, не превращается в заметной степени до 623 К, по-видимому, благодаря сильному взаимодействию с центрами Ag^+ (Рисунок 28а–в,ж–и). Малоинтенсивные сигналы на 9 ($-\text{CH}_3$) и 33 ($-\text{CH}_2-$) м.д. указывают на небольшую степень конверсии пропилена в олигомеры при 296–573 К [159]. При 573–623 К наблюдается перемешивание ^{13}C -метки между C-2 и C-3 позициями в π -комплексе пропилена, так как сигнал на 134 м.д. появляется в спектрах ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена, а сигналы на 98 и 19 м.д. – в спектрах ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена (Рисунок 28в,г,и,к). Данный тип перемешивания ^{13}C -метки, как считается, реализуется на сильных БКЦ через образование протонированных циклопропановых интермедиатов [184] (Рисунок 30).

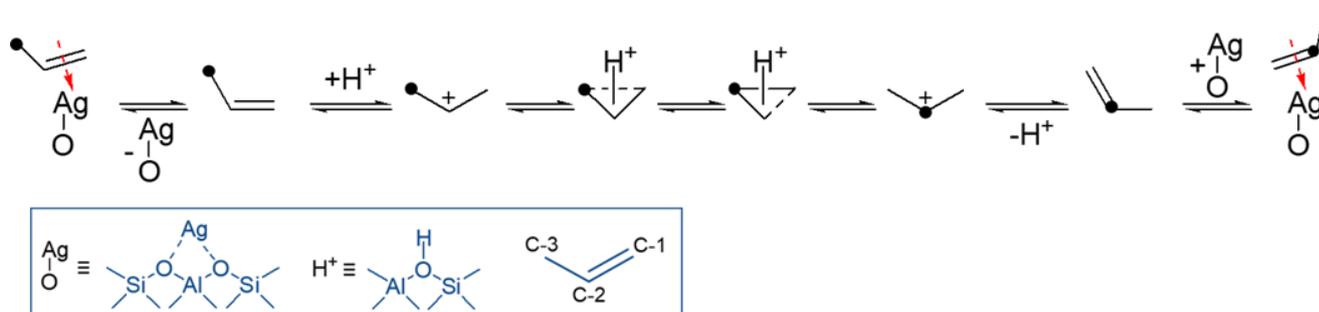


Рисунок 30 – Механизм перемешивания ^{13}C -метки между C-2 и C-3 позициями в π -комплексе пропилена на Ag/H-ZSM-5; символ \bullet указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Заметное превращение π -комплекса пропилена с центрами Ag^+ в олигомеры начинается только при 623 К, о чем свидетельствуют появляющиеся в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ сигналы в области 120–130 м.д. от фрагментов $>\text{C}=\text{C}<$ олигомеров (Рисунок 28г,к). В ходе превращения пропилена при 623–673 К сигналы на 145 и 111 м.д. совместно появляются и далее исчезают в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, что указывает на их принадлежность к одному интермедиату (Рисунок 28г,д,к,л). Данные сигналы, не наблюдавшиеся для превращения пропилена на H-ZSM-5 (Рисунок 19), могут быть отнесены либо к олигомерам пропилена, либо к карбанионным аллильным частицам [112, 185]. Если сигнал на 111 м.д. отнести к олигомеру пропилена, то он должен принадлежать к терминальной группе $=\text{CH}_2$ [159]. Однако даже в случае образования олигомеров с терминальными двойными связями, они быстро изомеризуются на БКЦ в алкены с внутренними двойными связями [186, 187]. Таким образом, более разумно отнести сигналы на 111 и 145 м.д. к аллильным интермедиатам, образующимся с участием центров Ag^+ . Более того, по данным ^1H ЯМР ВМУ при $T \geq 623$ К наблюдается образование дополнительных БКЦ, что свидетельствует в пользу образования аллильных частиц из пропилена (Приложение 7).

При 673–773 К наиболее интенсивные сигналы в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ принадлежат метил-замещенным бензолам – на 127 и 20 м.д. от групп $-\text{C}(\text{H})=$ и $-\text{CH}_3$, соответственно [101]. Примечательно, что в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ не обнаруживаются сигналы от легких алканов в ходе реакции пропилена при 296–773 К (Приложение 6). Однако в спектрах ^1H ЯМР ВМУ наблюдается слабый сигнал на 0,5 м.д., принадлежащий метану, после реакции пропилена при 773 К (Приложение 7), что указывает на возможное образование малых количеств легких алканов. Данное наблюдение согласуется с каталитическими данными, полученными в работе [29], по ароматизации бутена-1 на Ag-ZSM-5, которые свидетельствуют об образовании малых количеств C_1 – C_4 алканов.

Интермедиаты и продукты превращения пропилена по данным ИКС

Превращение пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 было также изучено методом ИКС, соответствующие ИК-спектры представлены на Рисунке 31. Отнесение наблюдаемых полос поглощения к интермедиатам и продуктам превращения пропилена содержится в Таблице 10. При 296 К в ИК-спектре наблюдается набор полос поглощения, характерных для пропилена (Таблица 10). В области валентных колебаний $\nu_{C=C}$ наблюдаются следующие полосы поглощения: 1576, 1587, 1595 и 1620 см^{-1} , тогда как физически адсорбированный на различных цеолитах пропилен имеет полосу поглощения в области 1640 см^{-1} [39].

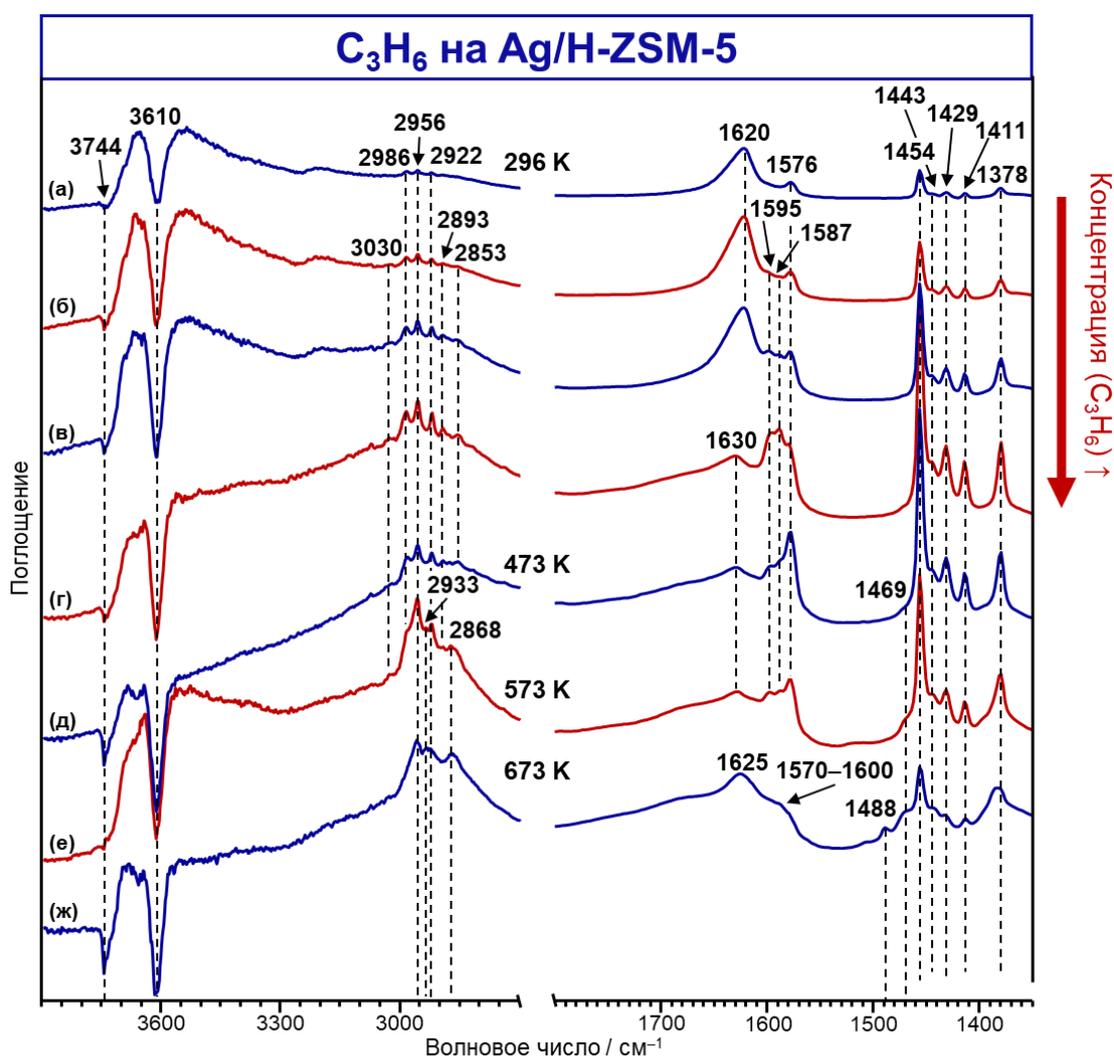


Рисунок 31 – Разностные ИК-спектры образца Ag/H-ZSM-5 с адсорбированным пропиленом (исходные спектры представлены в Приложении 8); на образец Ag/H-ZSM-5 последовательно адсорбировали несколько доз пропилена до достижения концентрации 100 (а), 200 (б), 410 (в) и 840 (г) мкмоль/г; далее образец был прогрет в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 473 К (д), 573 (е) и 673 К (ж)

Полосы $\nu_{C=C}$ в области $1575\text{--}1595\text{ см}^{-1}$ ранее наблюдались для комплексов алкенов с ионами Ag^+ в растворе [188], а также для алкенов, адсорбированных на серебросодержащие цеолиты (FAU, LTA, MFI) [94, 95, 189]. Таким образом, полосы поглощения на 1576 , 1587 и 1595 см^{-1} могут быть отнесены к различным π -комплексам пропилена с центрами Ag^+ в цеолите Ag/H-ZSM-5. Наличие трех полос поглощения может быть связано с адсорбцией пропилена на центрах Ag^+ , расположенных в различных структурных элементах каркаса цеолита ZSM-5 (например, α , β и γ [144]). Стоит отметить, что при наименьшей концентрации адсорбированного пропилена первой появляется полоса поглощения на 1576 см^{-1} , тогда как полосы $\nu_{C=C}$ на 1587 и 1595 см^{-1} появляются при адсорбции большего количества пропилена. Вероятно, данное наблюдение отражает относительную стабильность π -комплексов пропилена с разными адсорбционными центрами Ag^+ . Полоса поглощения на 1620 см^{-1} , по всей видимости, соответствует валентному колебанию связи $C=C$ в π -комплексе пропилена с БКЦ, что подтверждается возмущением полосы ν_{OH} колебания групп Si-O(H)-Al (снижение интенсивности полосы поглощения на 3610 см^{-1} и появление широкой полосы в области $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, Приложение 8). Указанная полоса поглощения не наблюдалась при адсорбции пропилена на Ag-модифицированные цеолиты, не содержащие остаточных БКЦ [94, 95]. Интересно, что данная полоса поглощения уширена и сдвинута в красную область по сравнению с пропиленом, адсорбированным на H-ZSM-5 (1633 см^{-1} , Рисунок 20), что можно объяснить влиянием центров Ag^+ на рядом расположенные БКЦ. С другой стороны, полоса $\nu_{C=C}$ на 1620 см^{-1} может принадлежать олигомерам пропилена, образующимся в небольших количествах при 296 К . При наибольшей концентрации адсорбированного пропилена наблюдается протекание олигомеризации, о чем свидетельствуют перекрывающиеся полосы $\nu_{C=C}$ на $1630\text{--}1680\text{ см}^{-1}$. Нагревание образца до $473\text{--}573\text{ К}$ приводит к дальнейшей олигомеризации пропилена, причем в спектрах появляются полосы поглощения, соответствующие валентным (2868 и 2933 см^{-1}) и деформационным (1469 см^{-1}) колебаниям метильных и метиленовых групп олигомеров [86]. Адсорбционные π -комплексы пропилена с центрами Ag^+ стабильны на поверхности Ag/H-ZSM-5 до 573 К , в то время как конверсия пропилена в олигомеры при данных температурах мала. При 673 К в спектрах обнаруживаются полосы $\nu_{C=C}$ ароматических углеводородов на 1625 и 1488 см^{-1} . Следует отметить, что сдвиг полосы $\nu_{C=C}$ с 1495 см^{-1} для адсорбированного на H-ZSM-5 бензола на 1488 см^{-1} для бензола на Ag/H-ZSM-5 может указывать на его взаимодействие с центрами Ag^+ [95]. Полосы поглощения в области $1570\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в ИК-спектрах после исчезновения полос поглощения π -комплексов пропилена в результате его превращения при 673 К , на что указывают данные ^{13}C ЯМР ВМУ (Приложение 6). Указанные полосы могут быть отнесены к карбанионным аллильным частицам [112, 190], которые, по всей видимости, являются интермедиатами ароматизации пропилена на Ag/H-ZSM-5.

Таблица 10 – Наблюдаемые полосы поглощения в ИК-спектрах пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, и их отнесение к колебаниям функциональных групп соответствующих интермедиатов и продуктов превращения

Волновое число / см^{-1}	Адсорбированная частица	Функциональная группа	Тип колебания	Литературные данные	
1378	π -комплекс пропилена с центрами Ag^+	$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[39, 86, 191]	
1411		$=\text{CH}_2$	$\delta(\text{CH}_2)$		
1429, 1443, 1454		$-\text{CH}_3$	$\delta_a(\text{CH}_3)$		
1576, 1587, 1595		π -комплекс пропилена с центрами Ag^+	$-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[94, 95, 188, 189]
2853, 2893			$-\text{CH}_3$	$2\delta_a(\text{CH}_3)$	[39, 86, 191]
2922				$\nu_s(\text{CH}_3)$	
2956				$\nu_a(\text{CH}_3)$	
2986			$=\text{CH}_2$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	
3030			$=\text{C}(\text{H})-$	$\nu(\text{CH})$	
1620	π -комплекс пропилена с БКЦ		$-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[16, 39]
1469	Олигомеры пропилена		$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, =\text{C}(\text{H})-$	$\delta_a(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH})$	[86, 93]
1620–1680			$>\text{C}=\text{C}<$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
2868		$-\text{CH}_3$	$2\delta_a(\text{CH}_3), \nu_s(\text{CH}_3)$		
2933		$-\text{CH}_2-$	$\nu_a(\text{CH}_2)$		
1570–1600	Карбанионные аллильные частицы	$[>\text{C}-\text{CH}=\text{C}<]^-$	$\nu_a(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	[112, 190]	
1383	Моноциклические ароматические углеводороды	$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[86, 92, 160]	
1488, 1625		Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$		

Механизм ароматизации пропилена с участием центров Ag^+

Таким образом, данные ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС свидетельствуют о следующих особенностях превращения пропилена на цеолите $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$. Сначала пропилен прочно адсорбируется на центры Ag^+ , образуя π -комплексы, что предотвращает значимую конверсию пропилена в олигомеры при 296–573 К. Далее при 623 К начинается превращение пропилена по карбанионному пути с участием центров Ag^+ , в результате чего образуются простые ароматические углеводороды. Экспериментально наблюдаемыми интермедиатами ароматизации являются аллильные частицы, а не циклопентенильные катионы, как в случае реакции пропилена на H-ZSM-5 . Взаимодействие пропилена с БКЦ выражается в малой степени олигомеризации при 296–573 К и перемешивании ^{13}C -метки при 573–623 К. Важно, что легкие алканы образуются в очень малых количествах и не детектируются в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ.

Сравнительный анализ превращения пропилена на H-ZSM-5 и $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$ позволяет установить, каким образом введение центров Ag^+ в цеолит ZSM-5 влияет на его каталитические свойства. Данные ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС показали, что реакционные пути для двух цеолитов различны, так как наблюдается образование разных интермедиатов и продуктов из пропилена. Важным свойством серебрясодержащего цеолита является способность стабилизировать пропилен при температурах до 623 К в виде π -комплекса с центрами Ag^+ . Согласно данным ИКС, может образовываться как минимум три типа π -комплексов, связанных с присутствием в цеолите различных по свойствам центров Ag^+ . Судя по температуре, необходимой для инициирования последующего превращения пропилена, центры Ag^+ образуют более прочные π -комплексы с пропиленом, чем центры Zn^{2+} и Cu^{2+} [96, 192].

Дальнейшее превращение π -комплексов пропилена при $T \geq 623$ К идет по пути, полностью отличному от реакции алкена на H-ZSM-5 . Во-первых, на $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$ из пропилена не образуются циклопентенильные катионы. Во-вторых, легкие алканы образуются в пренебрежимо малых количествах. Данные факты указывают, что ароматизация пропилена не идет по пути сопряженной полимеризации на БКЦ. Напротив, ароматизация осуществляется с участием центров Ag^+ по карбанионному механизму, так как экспериментально наблюдается образование аллильных частиц. Следовательно, центры Ag^+ могут обеспечивать олигомеризацию пропилена по аллильному пути, подобно Zn - и Cu -центрам в цеолитах [96, 192]. Предполагаемый механизм ароматизации пропилена с участием центров Ag^+ представлен на Рисунке 32. Вслед за образованием π -комплекса пропилен диссоциативно адсорбируется на центре $\text{Ag}^+\cdots\text{O}^-$, обеспечивая дальнейший рост углеводородной цепи путем встраивания молекулы алкена по связи металл-углерод в аллильном интермедиате. Дегидроциклизация ненасыщенных олигомерных частиц также может осуществляться с участием центров Ag^+ [30, 193]. Стоит отметить, что

авторы работы [29] предлагали, что катионы серебра осуществляют дегидрирование алкенов. Кроме того, взаимодействие производных бензола с центрами Ag^+ наблюдалось по сдвигу полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в красную область (1488 см^{-1}), что может указывать на образование ароматических соединений с участием центров Ag^+ . Таким образом, катионы серебра в цеолите ZSM-5 могут принимать участие во всех стадиях превращения пропилена.

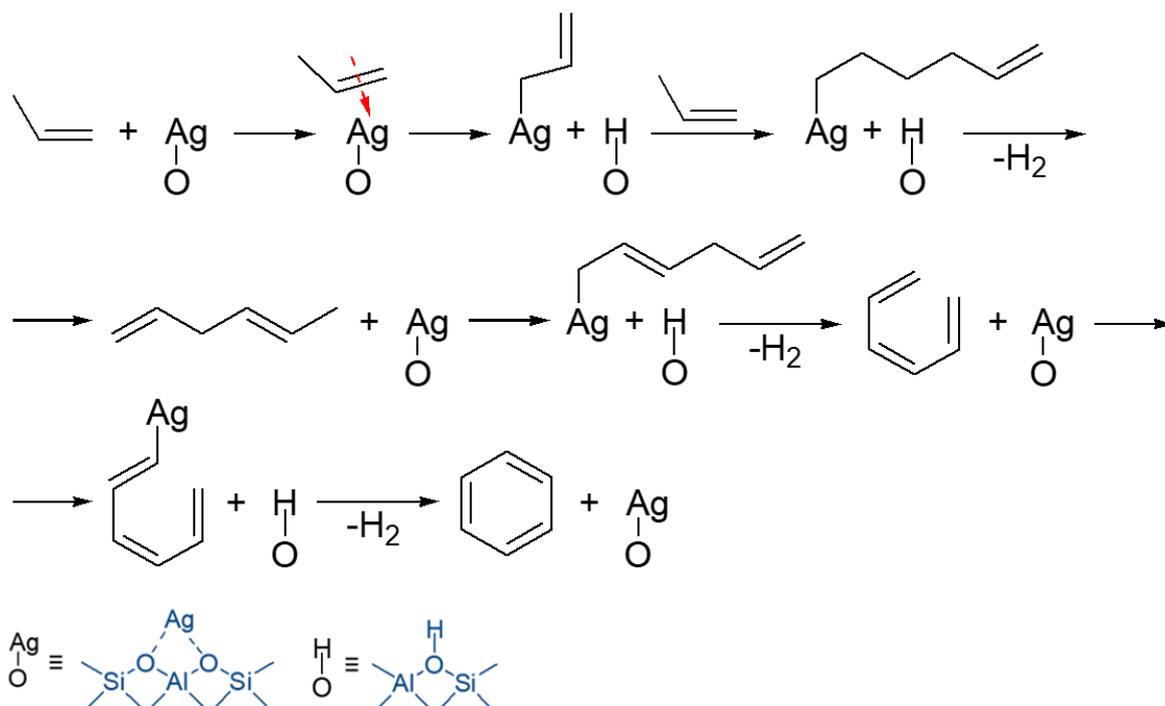


Рисунок 32 – Возможный механизм ароматизации пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 с участием центров Ag^+

Состояние Ag-центров в ходе ароматизации пропилена

Как упоминалось ранее, отличительной особенностью превращения пропилена на Ag/H-ZSM-5 является то, что образующийся в реакциях дегидрирования и ароматизации водород не расходуется на образование легких алканов. Это обеспечивает высокую селективность ароматизации алкенов и алканов на серебросодержащих цеолитах по сравнению с H-формами цеолитов и цеолитами, модифицированными другими металлами [8, 29]. Можно предположить, что катионы серебра участвуют в поглощении водорода. Состояние Ag-центров после реакции с пропиленом при 773 К было изучено методом РФЭС (Рисунок 33). Значение модифицированного Оже-параметра составило 725,8 эВ, что соответствует состоянию Ag^0 [139-141]. В то же время концентрация БКЦ, групп Si-O(H)-Al, увеличивается в диапазоне температур 623–773 К согласно данным ^1H ЯМР ВМУ (Приложение 7).

Полученные данные показывают, что в ходе превращения пропилена протекает восстановление катионов серебра, которое упрощенно можно описать следующей реакцией (Уравнение 8)



где Z^- – обозначает центр $\text{Si-O}^-\text{Al}$ [194]. Стоит отметить, что в работе [30] сообщалось о присутствии металлического серебра в отработавшем катализаторе Ag-ZSM-5.

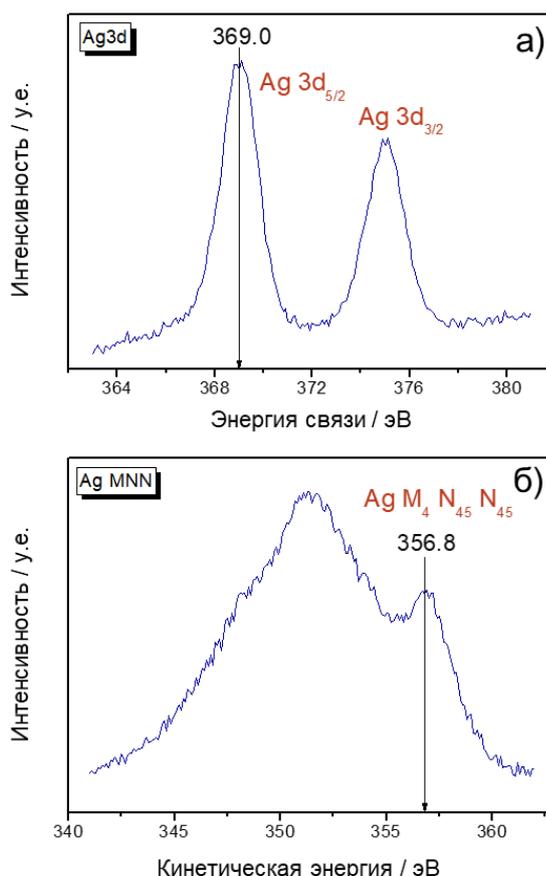


Рисунок 33 – Ag 3d остовный спектр (а) и Ag MNN Оже-спектр (б) цеолита Ag/H-ZSM-5 после реакции с пропиленом при 773 К

Чтобы установить роль частиц металлического серебра в реакции пропилена, был изучен образец Ag/H-ZSM-5, предварительно обработанный водородом. Данные РФЭС подтвердили, что центры Ag^+ действительно восстанавливались до состояния Ag^0 после обработки водородом (Рисунок 34), так как значение модифицированного Оже-параметра составило 725,9 эВ, что соответствует состоянию Ag^0 [139-141].

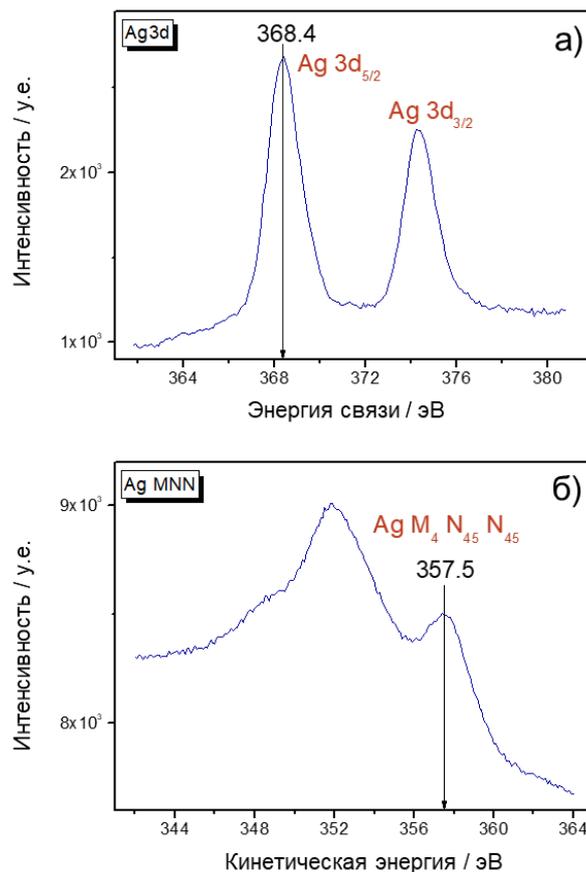


Рисунок 34 – Ag 3d остовный спектр (а) и Ag MNN Оже-спектр (б) Ag/H-ZSM-5 после обработки активированного цеолита водородом в следующих условиях: 500 мбар при 773 К в течение 10 минут с последующим вакуумированием при 296 К в течение 15 минут

Далее превращение пропилена на предварительно обработанном водородом Ag/H-ZSM-5 было исследовано методом ¹³C ЯМР (КП)/ВМУ (Рисунок 35). Полученные спектры оказались похожи на спектры ¹³C ЯМР (КП)/ВМУ, соответствующие превращению пропилена на H-ZSM-5 (Рисунок 19). Аналогично реакции на H-ZSM-5 наблюдалась интенсивная олигомеризация пропилена и сопряженная полимеризация, приводящая к образованию ароматических углеводородов и C₁–C₂ алканов в качестве конечных продуктов при 773 К. Дополнительно к сигналам, отнесение которых обсуждается в разделе 3.1, в ходе превращения пропилена при 523 К наблюдался также сигнал на 89 м.д., принадлежащий поверхностным алкоксидам, образующимся при протонировании алкенов [10]. Таким образом, частицы Ag⁰, образующиеся при восстановлении центров Ag⁺, неактивны в превращении пропилена. Реакция на предварительно обработанном водородом Ag/H-ZSM-5 протекает с участием БКЦ, о чем свидетельствует наблюдение характерных интермедиатов (алкокси-частицы и циклопентенильные катионы) и продуктов реакции – одновременно образующиеся ароматические углеводороды и C₁–C₂ алканы.

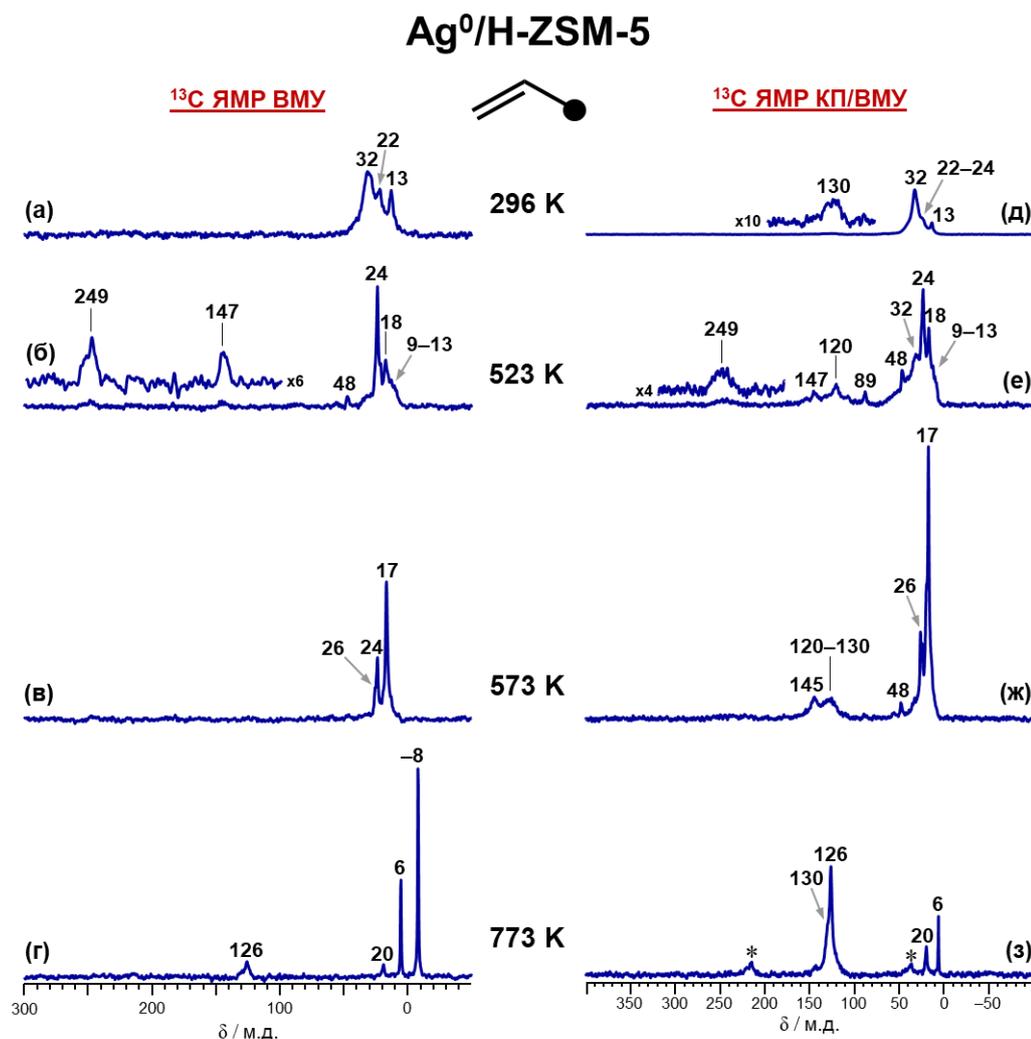


Рисунок 35 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ (а–г) и ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (д–з) для (3- ^{13}C)пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, предварительно обработанный водородом (500 мбар H_2 при 773 К в течение 10 минут с последующим вакуумированием при 296 К в течение 15 минут); образец с адсорбированным пропиленом был последовательно прогрет в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296 К (а, д), 523 К (б, е), 573 К (в, ж) и 773 К (г, з); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Итак, превращение пропилена на Ag/H-ZSM-5 осуществляется при относительно высоких температурах вследствие стабильности π -комплекса пропилена с центрами Ag^+ . Однако в таких условиях центры Ag^+ достаточно легко восстанавливаются в частицы Ag^0 . В работе [195] было показано, что процесс восстановления катионов серебра в цеолитах обратим, а это означает, что частицы Ag^0 могут быть окислены до состояния Ag^+ с помощью молекулярного кислорода. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования, направленные на поиск оптимальных условий работы катализатора.

Заключение к главе 3

Введение в цеолит H-ZSM-5 центров Cu^{2+} и $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ полностью изменяет его каталитические свойства применительно к превращению пропилена. При 296–673 К пропилен стабилизируется в виде π -комплекса с медными центрами, что предотвращает превращение алкена на БКЦ по путям олигомеризации и сопряженной полимеризации. Медные центры осуществляют активацию связи С–Н в пропилене, что приводит к образованию поверхностных аллилмедных частиц – ключевых интермедиатов окисления и ароматизации пропилена на медьсодержащих цеолитах. Акролеин является основным продуктом окисления пропилена при 573 К, в то время как при 773 К преобладают продукты ароматизации – бензол и толуол. Образование аллильных интермедиатов и олигомеризация пропилена по аллильному пути могут осуществляться как центрами Cu^{2+} , так и $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$. Специфическая роль медных оксокластеров, по-видимому, заключается в окислении аллильных интермедиатов до акролеина и далее, при повышении температуры, до оксидов углерода. БКЦ медьсодержащих цеолитов, вероятно, участвуют в процессах дегидроциклизации и крекинга олигомеров пропилена. Таким образом, цеолиты, модифицированные медными центрами, являются перспективными катализаторами превращения пропилена в ценные химические продукты, такие как акролеин и моноциклические ароматические соединения.

Введение серебросодержащих центров в цеолит H-ZSM-5 приводит к образованию интермедиатов и продуктов превращения пропилена, отличных от реакции на H-ZSM-5. Взаимодействие пропилена с центрами Ag^+ стабилизирует алкен в виде π -комплексов при температурах до 623 К, что предотвращает олигомеризацию алкена на БКЦ при низких температурах и сопряженную полимеризацию при повышенных температурах. При $T \geq 623$ К пропилен превращается в ароматические углеводороды с участием центров Ag^+ с промежуточным образованием карбанионных аллилоподобных частиц, детектируемых методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС. Водород, выделяющийся в ходе дегидрирования и ароматизации пропилена, по всей видимости, расходуется на восстановление катионов серебра, а не на образование легких алканов. Однако образующиеся частицы Ag^0 неактивны в превращении пропилена. Таким образом, промотирующее влияние центров Ag^+ на ароматизацию алкенов объясняется сменой механизма превращения алкена с сопряженной полимеризации с участием БКЦ на карбанионный механизм с участием центров Ag^+ .

Результаты, обсуждаемые в Главе 3, опубликованы в работах [192, 196].

Глава 4. Механизмы олигомеризации и ароматизации легких алкенов на цинксодержащих цеолитах

4.1 Превращение бутена-1 на цинксодержащем цеолите BEA

Литературные данные, приведенные в Главе 1, свидетельствуют о промотирующем влиянии цинковых центров на олигомеризацию и ароматизацию легких алкенов. Однако данные о механизмах превращения алкенов и о роли металлсодержащих центров и БКЦ немногочисленны, что затрудняет разработку промышленно значимых катализаторов на основе металл-модифицированных цеолитов.

Так, в работе [28] увеличение селективности по БТК при превращении бутена-1 на цеолите Zn-ZSM-5 по сравнению с реакцией на H-ZSM-5 авторы объяснили участием цинковых центров в реакции ароматизации. Было сделано предположение об образовании поверхностных цинк-аллильных интермедиатов, которые, тем не менее, напрямую не наблюдались. Следует также отметить, что исследованный в работе [28] образец цеолита Zn-ZSM-5 был приготовлен методом ионного обмена цеолита Na-ZSM-5 с водным раствором нитрата цинка(II). Как обсуждалось в разделе 1.2, данная методика может приводить к одновременному формированию различных цинковых центров в цеолите, включая катионы Zn^{2+} и частицы ZnO различного размера внутри каналов и на внешней поверхности цеолита, что затрудняет выводы относительно природы активного центра, осуществляющего каталитическое превращение, и механизма данного превращения. В недавних работах было показано, что катионные центры (Zn^{2+}) и небольшие кластеры ZnO различаются по своим свойствам применительно к активации и превращению легких алканов [48, 197], следовательно, роли данных центров в ароматизации легких алкенов на цеолитных катализаторах также могут быть различны. В данном разделе представлены результаты исследования превращения бутена-1 на образцах цеолита BEA, селективно модифицированных центрами Zn^{2+} и частицами $(ZnO)_n$, $n = 2-5$, – $Zn^{2+}/H-BEA$ и $ZnO/H-BEA$.

Интермедиаты и продукты превращения бутена-1 на цеолите $Zn^{2+}/H-BEA$

На Рисунке 36 представлены спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для $(1-^{13}C)$ бутена-1 и $(2-^{13}C)$ бутена-1, адсорбированных на цеолит $Zn^{2+}/H-BEA$ (концентрация бутена-1 – 120 мкмоль/г). Соответствующие спектры ^{13}C ЯМР ВМУ представлены в Приложении 9. Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для $(1-^{13}C)$ бутена-1, адсорбированного на $Zn^{2+}/H-BEA$, свидетельствуют о протекании реакции изомеризации двойной связи при 296 К: вместо сигнала от ^{13}C -меченной группы $=CH_2$ бутена-1 наблюдаются интенсивные сигналы на 13 и 18 м.д. (Рисунок 36а), которые принадлежат метильным группам цис- и транс-бутена-2, соответственно [101, 186].

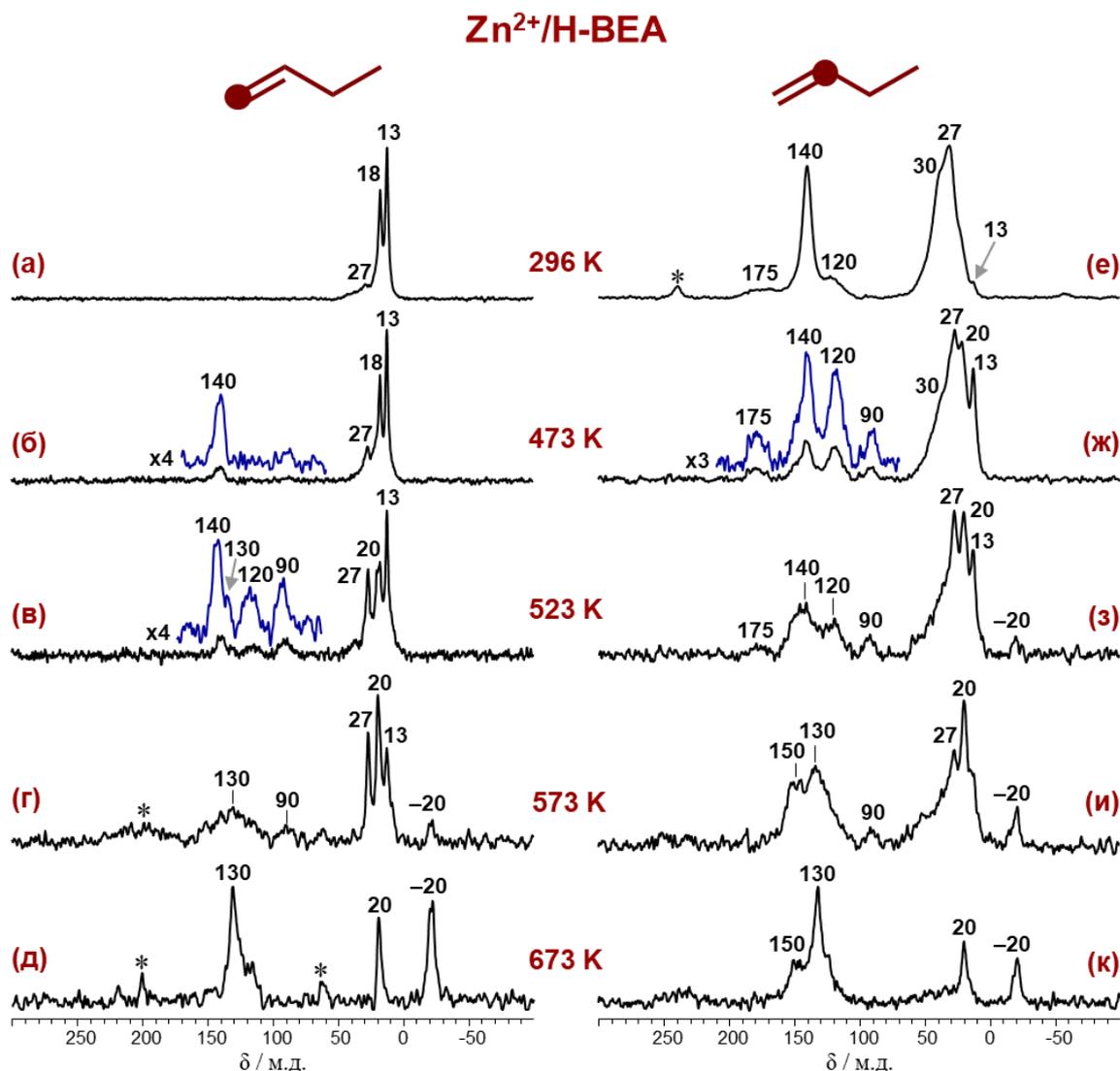


Рисунок 36 – Спектры ¹³C ЯМР КП/ВМУ для (1-¹³C)бутена-1 (а–д) и (2-¹³C)бутена-1 (е–к), адсорбированных на цеолит Zn²⁺/H-BEA; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296 К (а, е), 473 К (б, ж), 523 К (в, з), 573 К (г, и), 673 К (д, к); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ¹³C-метки в молекуле исходного алкена

В спектре (2-¹³C)бутена-1, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/H-BEA, наиболее интенсивные сигналы наблюдаются на 140 м.д. и в области 27–30 м.д. (Рисунок 36е). Сигнал на 140 м.д. принадлежит группе –C(H)= бутена-2, причем сдвиг сигнала на 15 м.д. в слабое поле относительно сигнала бутена-2 в растворе или на H-формах цеолитов (124–126 м.д. [72, 101]) указывает на образование π -комплекса бутена-2 с центрами Zn²⁺ [96]. Сигналы в области 27–30 м.д. могут быть отнесены к группам –CH₂–, >C(H)– и –CH₃ олигомеров бутена [159]. Фрагменты –C(H)= при двойных связях олигомеров, по всей видимости, вносят вклад в наблюдаемые широкие сигналы в области 120 м.д., а также в сигнал 140 м.д. Так, например,

3-метил-гептен-2, димер бутена-2, проявляет сигналы в спектре ^{13}C ЯМР на 136 и 116 м.д. (фрагмент $>\text{C}=\text{C}(\text{H})-$), которые хорошо соотносятся с наблюдаемыми сигналами на 140 и 120 м.д. (Рисунок 36е). Малая интенсивность сигналов, принадлежащих олигомерам бутена, вероятно, связана со стабилизацией бутена-2 на центрах Zn^{2+} , что предотвращает быструю олигомеризацию алкена на БКЦ при 296 К, аналогично реакции на Н-ВЕА [17]. Широкий сигнал в области 175 м.д. может быть отнесен к 1-метил- π -аллилцинку [15, 113, 123, 185], в то время как другие сигналы этого интермедиата на 40–50 м.д. от атомов С-1 и С-3 могут вносить вклад в широкий сигнал в области 27–30 м.д. (Рисунок 36а,е). Стоит отметить, что данный π -аллильный интермедиат должен находиться в равновесии с σ -аллильной частицей (3-метил- σ -аллилцинк), который, однако, в спектрах при 296 К не наблюдается, возможно, вследствие малой концентрации.

Нагрев образца $\text{Zn}^{2+}/\text{H-VEA}$ с адсорбированным бутеном-1 до 473 К приводит к появлению в спектре ^{13}C ЯМР КП/ВМУ ($1-^{13}\text{C}$)бутена-1 сигнала на 140 м.д. (Рисунок 36б) и росту сигнала на 13 м.д. в спектре ^{13}C ЯМР КП/ВМУ ($2-^{13}\text{C}$)бутена-1 (Рисунок 36ж), что говорит о перемешивании ^{13}C -метки в молекуле бутена-2, вероятно, через образование циклопропановых интермедиатов [72]. Также в спектре ($2-^{13}\text{C}$)бутена-1 появляется сигнал на 90 м.д., который может принадлежать делокализованным карбанионным частицам, дополнительно вносящим вклад в сигнал на 140 м.д. [184, 198].

При 523 К в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, помимо сигналов от олигомеров бутена и карбанионных частиц, появляются сигналы от моноароматических соединений (бензол, толуол) – 130 м.д. от атомов $=\text{C}(\text{H})-$ и 20 м.д. от групп $-\text{CH}_3$ [101], которые продолжают расти при повышении температуры до 573–673 К. Также в спектрах ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ (Рисунок 36, Приложение 9) появляются сигналы от этана (6 м.д.), метана (–8 м.д.) и метилцинка (–20 м.д.) [48, 101]. Широкий сигнал в области 150 м.д. (Рисунок 36и,к) может принадлежать полиароматическим соединениям [101].

Механизм превращения бутена-1 на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-VEA}$

Таким образом, механизм превращения бутена-1 на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-VEA}$ может быть описан в соответствии со схемами, представленными на Рисунках 37–39. При 296 К бутен-1 мгновенно изомеризуется в бутен-2, который образует стабильный π -комплекс с центрами Zn^{2+} (Рисунок 37), что объясняет лишь небольшую долю бутена, вступающую в олигомеризацию на БКЦ. Изомеризация бутена-1 в бутен-2 может осуществляться на БКЦ путем протонирования-депротонирования [17, 186], либо на цинковых центрах через образование аллильных интермедиатов [199]. Диссоциация связи С–Н в метильной группе бутена на центре $\text{Zn}^{2+} \dots \text{O}^{2-}$ приводит к образованию метилаллильной частицы, связанной с цинковым центром по π - или σ -

типу. При $T \geq 473$ К бутен-2 вовлекается в процессы олигомеризации и дегидрирования с участием центров Zn^{2+} (Рисунок 38). Многостадийный процесс начинается со взаимодействия бутена с σ -метилаллилцинком, в результате чего образуется димерная аллилцинковая частица, дегидрирование которой дает более ненасыщенный 3-метилгептадиен. Дегидрирование димера бутена может быть реализовано через промежуточное образование аллилоподобных частиц (Рисунок 39) подобно механизму, предложенному в работе [200] для дегидрирования этана на Zn-модифицированном цеолите. Последующее взаимодействие диена с центрами Zn^{2+} приводит к образованию 3-метилгептадиенилцинка, делокализованной карбанионной частицы, отрицательный заряд которой распределен между пятью атомами углерода. Дальнейшее дегидрирование на цинковых центрах дает еще более ненасыщенные частицы алленовой и/или диеновой природы, протонирование и циклизация которых с участием БКЦ дают ароматические углеводороды. Помимо ароматизации, часть бутена-2 или олигомерных углеводородов подвергается крекингу, вероятно, на БКЦ. В результате чего, а также деалкилирования образующихся алкил-замещенных ароматических соединений при $T > 523$ К в системе накапливаются метан и этан.

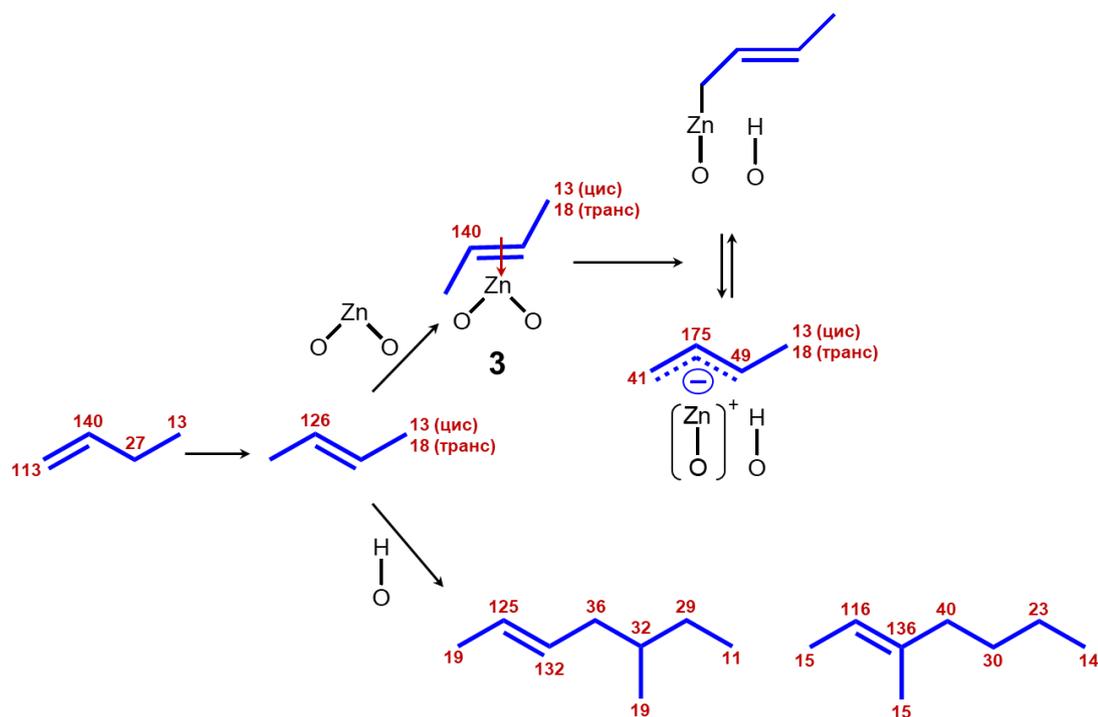


Рисунок 37 – Пути превращения бутена-1 на Zn^{2+}/H -ВЕА при 296 К; красным цветом отмечены химические сдвиги (^{13}C), соответствующие приведенным структурам; символом O–Zn–O обозначен центр $Zn^{2+}(OZ^-)_2$, где OZ^- – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса, Si–O–Al; символом O–H обозначен БКЦ (группа Si–O(H)–Al)

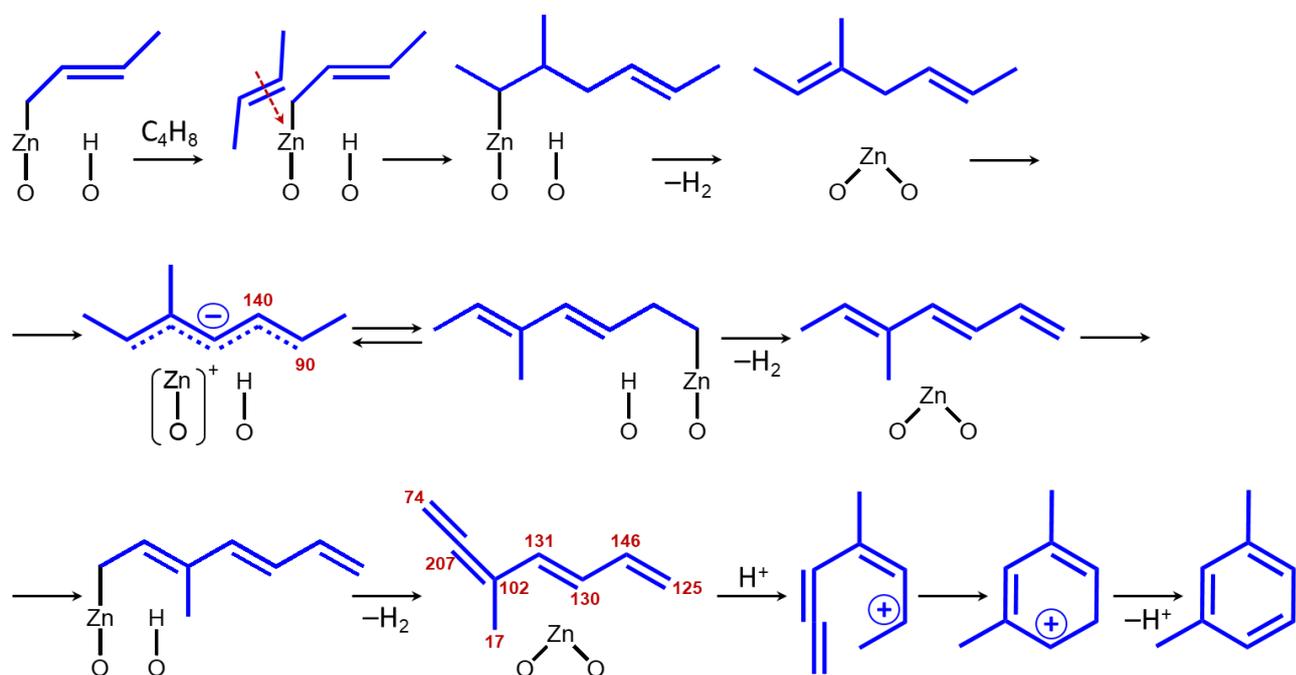


Рисунок 38 – Предполагаемый механизм превращения бутена-2 в ароматические углеводороды на Zn^{2+}/H -ВЕА при $T \geq 473$ К; красным цветом отмечены химические сдвиги (^{13}C), соответствующие приведенным структурам; символом $O-Zn-O$ обозначен центр $Zn^{2+}(OZ^-)_2$, где OZ^- – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса, $Si-O^-Al$; символом $O-H$ обозначен БКЦ (группа $Si-O(H)-Al$)

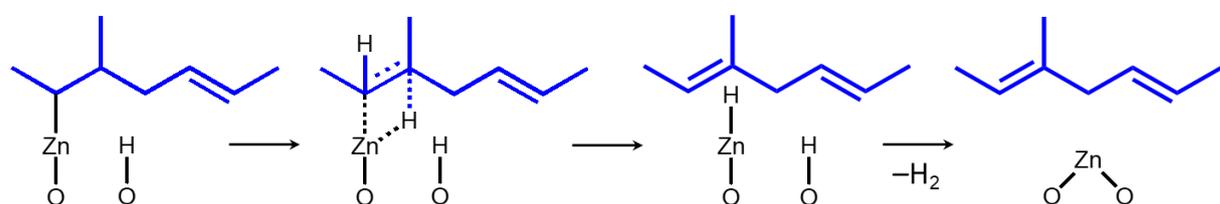


Рисунок 39 – Возможный механизм дегидрирования димера бутена-2 на центре Zn^{2+} ; символом $O-Zn-O$ обозначен центр $Zn^{2+}(OZ^-)_2$, где OZ^- – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса, $Si-O^-Al$; символом $O-H$ обозначен БКЦ (группа $Si-O(H)-Al$)

Интермедиаты и продукты превращения бутена-1 на цеолите ZnO/H -ВЕА

На Рисунке 40 представлены спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для $(1-^{13}C)$ бутена-1 и $(2-^{13}C)$ бутена-1, адсорбированных на цеолит ZnO/H -ВЕА (концентрация бутена-1 – 120 мкмоль/г). Соответствующие спектры ^{13}C ЯМР ВМУ представлены в Приложении 10. В отличие от превращения бутена-1 на Zn^{2+}/H -ВЕА (Рисунок 36) интенсивные сигналы от олигомерных частиц в области 10–40 м.д. и 120–140 м.д. наблюдаются в спектрах ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ уже при 296 К (Рисунок 40а,е, Приложение 10).

ZnO/H-BEA

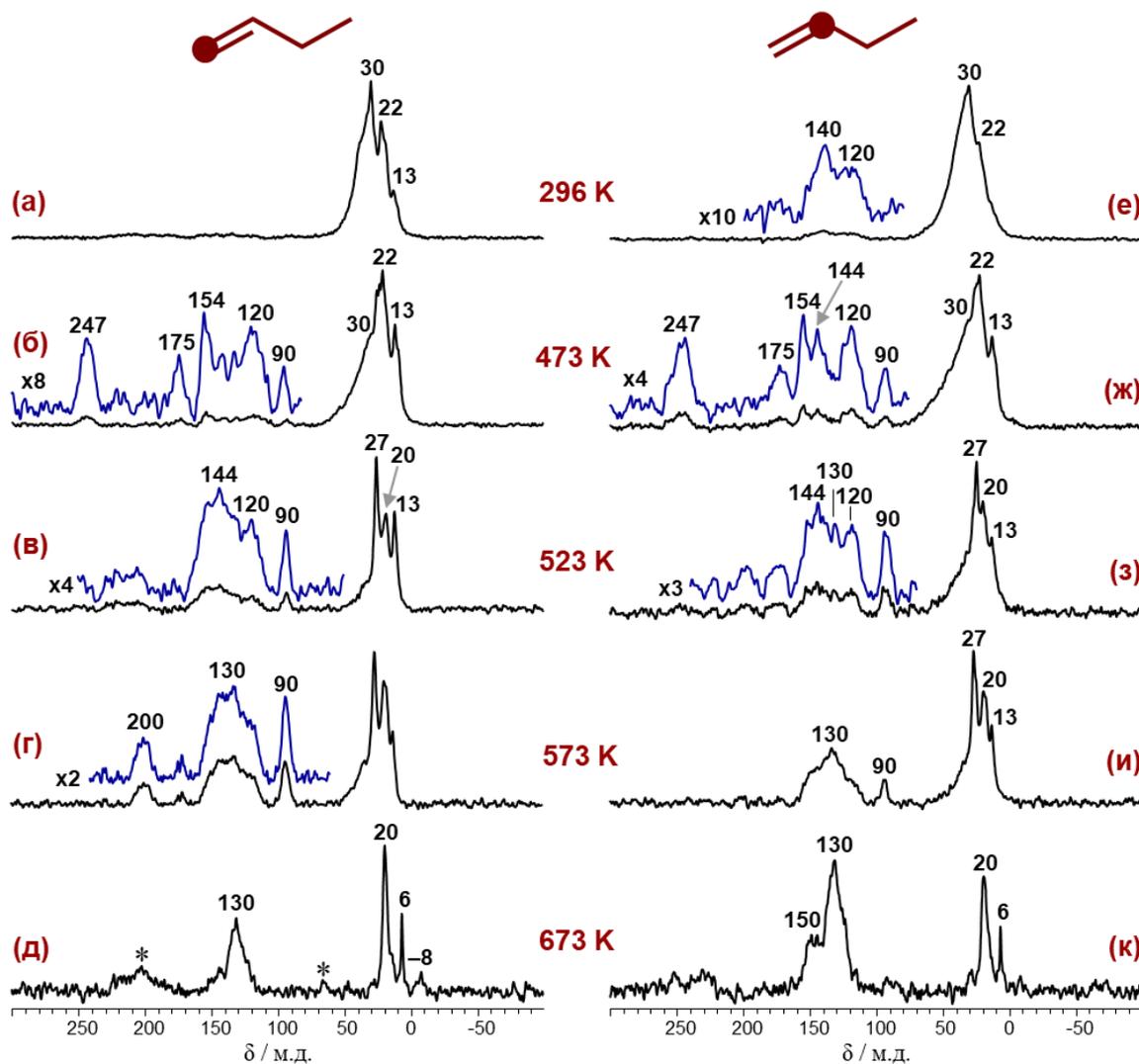


Рисунок 40 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для (1- ^{13}C)бутена-1 (а–д) и (2- ^{13}C)бутена-1 (е–к), адсорбированных на цеолит ZnO/H-BEA; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296 К (а, е), 473 К (б, ж), 523 К (в, з), 573 К (г, и), 673 К (д, к); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

При повышении температуры до 473 К в спектрах (Рисунок 40) появляются сигналы на 90 и 175 м.д. от аллилцинковых карбанионных частиц, а также сигналы на 154 и 247 м.д., которые принадлежат метил-замещенным циклопентенильным катионам – ключевым интермедиатам процесса сопряженной полимеризации (Рисунок 2) [11, 201]. Ранее образование таких циклопентенильных катионов наблюдалось в процессе ароматизации пропилена на цеолите HY [10] и превращения метанола на СНА-цеолитах [202, 203]. Кроме того, спектры (1- ^{13}C)бутена-1 и (2- ^{13}C)бутена-1 практически идентичны, что свидетельствует о перемешивании ^{13}C -метки при 473 К. При нагревании образца до 523 К в спектрах появляются сигналы от моноароматических

соединений (130 и 20 м.д.), интенсивность которых растет при 573–673 К. Широкий сигнал в области 150 м.д. указывает на образование полиароматических соединений (Рисунок 40к). Сигнал на 200 м.д., наблюдаемый в спектре ^{13}C ЯМР КП/ВМУ после прогрева образца при 573 К, может быть отнесен к алленовым интермедиатам [204] (Рисунок 38). Параллельно при 473–673 К происходит образование легких алканов, обнаруживаемых в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ (Приложение 10) по следующим сигналам: 25 м.д. (изобутан), 6 м.д. (этан) и –8 м.д. (метан).

Пути превращения бутена-1 на цеолите ZnO/H-BEA

Наблюдаемые сигналы в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ позволяют утверждать, что превращение бутена-1 на цеолите ZnO/H-BEA протекает по двум путям: сопряженная полимеризация алкена на БКЦ (Рисунок 2) и ароматизация с участием центров ZnO, аналогично механизму, представленному на Рисунке 36 (в цеолите ZnO/H-BEA центры O–Zn–O представлены частицами ZnO).

Осуществление более интенсивной олигомеризации бутена при 296 К и сопряженной полимеризации при $T \geq 473$ К на ZnO/H-BEA может быть связано с двумя факторами: (1) большая концентрация БКЦ в образце ZnO/H-BEA (Таблица 3), (2) меньшая стабильность π -комплекса бутена-2 с центрами ZnO, нежели с центрами Zn^{2+} . Для исследования сравнительной стабильности π -комплексов цис- и транс-бутена-2 с центрами Zn^{2+} , ZnO и БКЦ были проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT).

Таблица 11 – Рассчитанные энергии стабилизации π -комплексов бутена-2 с БКЦ, центрами Zn^{2+} и центрами ZnO цеолита BEA

Адсорбционный π -комплекс	Энергия стабилизации / кДж моль $^{-1}$
цис-бутен-2 на БКЦ	–88
транс-бутен-2 на БКЦ	–88
цис-бутен-2 на Zn^{2+}	–155
транс-бутен-2 на Zn^{2+}	–157
цис-бутен-2 на $(\text{ZnO})_3$	–101
транс-бутен-2 на $(\text{ZnO})_3$	–88

Энергия стабилизации π -комплексов бутена-2 с различными центрами цеолита BEA (Рисунок 18) рассчитывалась как энергия адсорбционного комплекса за вычетом энергии адсорбционного центра и энергии свободного пропилена. Полученные результаты представлены

в Таблице 11. Установлено, что адсорбция бутена-2 на центр Zn^{2+} более энергетически выгодна (на 67–69 кДж/моль), чем адсорбция алкена на БКЦ. В то же время энергия стабилизации бутена-2 на центре ZnO сравнима по величине с адсорбцией на БКЦ. Следовательно, π -комплекс бутена-2 с центрами ZnO по стабильности уступает π -комплексу алкена с центрами Zn^{2+} .

Результаты, обсуждаемые в разделе 4.1, опубликованы в работе [187].

4.2 Превращение изобутена на цинксодержащих цеолитах ZSM-5 и BEA

В данном разделе представлены результаты исследования механизма превращения изобутена на образцах цеолитов $Zn^{2+}/ZSM-5$ и $ZnO/H-BEA$.

Интермедиаты и продукты превращения изобутена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$

На Рисунке 41 представлены спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для $(1-^{13}C)$ изобутена и $(2-^{13}C)$ изобутена, адсорбированных на цеолит $Zn^{2+}/ZSM-5$ (концентрация изобутена – 200 мкмоль/г). Соответствующие спектры ^{13}C ЯМР ВМУ представлены в Приложении 11. При 296 К наиболее интенсивные сигналы наблюдаются на 27 и 90 м.д. в спектре $(1-^{13}C)$ изобутена и на 30 и 208 м.д. для $(2-^{13}C)$ изобутена.

Полученные спектры сильно отличаются от спектров ^{13}C ЯМР КП/ВМУ алкенов, адсорбированных на H-ZSM-5 (Рисунок 19). При 143 К изобутен на H-ZSM-5 имеет сигналы на 142 и 158 м.д. ($=C<$), 112 м.д. ($=CH_2$) и 25 м.д. ($-CH_3$), причем сигнал на 158 м.д. относят к π -комплексу изобутена с БКЦ [79]. Однако при 296 К изобутен на H-ZSM-5 полностью олигомеризуется, что приводит к исчезновению сигналов от изобутена и появлению в спектрах широких сигналов в области 10–40 м.д. от групп $-CH_3$, $-CH_2-$ и $-C(H)<$ олигомеров и малоинтенсивных сигналов в области 110–140 м.д. от фрагментов олигомеров с двойными связями $C=C$ [79, 159].

Присутствие в спектрах изобутена, адсорбированного на $Zn^{2+}/ZSM-5$, сигналов от групп $=C<$ и $=CH_2$ и их сдвиг в слабое поле относительно физически адсорбированного алкена на 66 и 22 м.д., соответственно, свидетельствуют о стабилизации изобутена на центрах Zn^{2+} в виде π -комплекса. Таким образом, лишь небольшая часть изобутена подвергается олигомеризации на БКЦ цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$, а олигомеры наблюдаются в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ по сигналам в области 13 и 30 м.д. (Рисунок 41а,ж). Дополнительно в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ при 296 К присутствуют малоинтенсивные сигналы на 105 и 180 м.д. для $(1-^{13}C)$ изобутена и $(2-^{13}C)$ изобутена, соответственно, которые, по всей видимости, относятся к некоторому поверхностному интермедиату, образуемому из изобутена. Наблюдаемые химические сдвиги схожи со спектром ^{13}C ЯМР КП/ВМУ кристаллического бис-(2-метил- σ -аллилцинка) – 30 м.д.

(C₁, C₄), 174 м.д. (C₂) и 92 м.д. (C₃) [113]. Соответственно, сигналы в области 105 и 180 м.д. могут быть отнесены к поверхностным 2-метил-σ-аллилцинковым частицам.

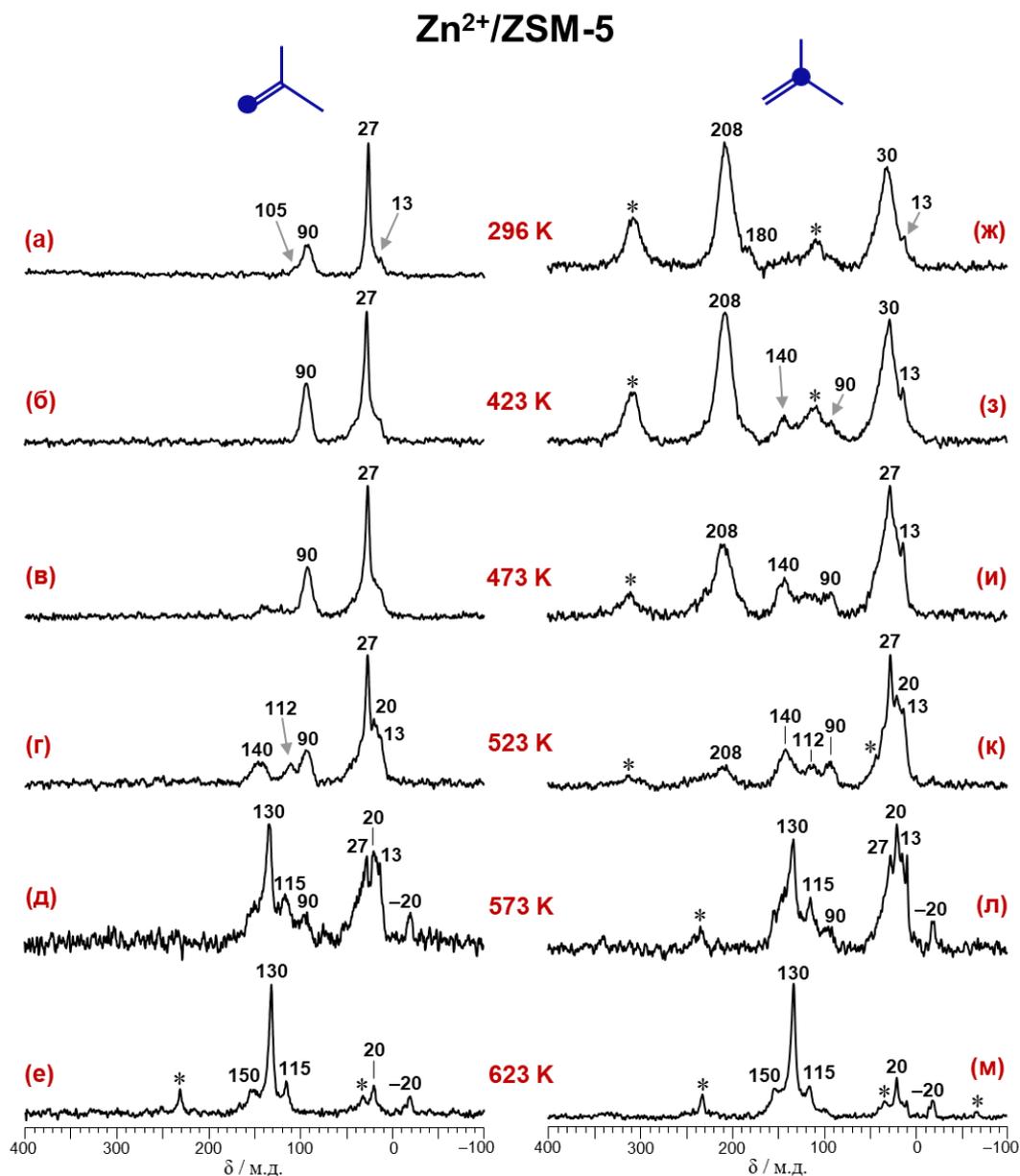


Рисунок 41 – Спектры ¹³C ЯМР КП/ВМУ для (1-¹³C)изобутена (а–е) и (2-¹³C)изобутена (ж–м), адсорбированных на цеолит Zn²⁺/ZSM-5; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296 К (а, ж), 423 К (б, з), 473 К (в, и), 523 К (г, к), 573 К (д, л), 623 К (е, м); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ¹³C-метки в молекуле исходного алкена

Стоит отметить, что в спектрах ¹³C ЯМР (КП)ВМУ (1-¹³C)изобутена при 296 К наблюдаются сигналы как от групп =CH₂, так и от групп –CH₃, хотя в исходном алкене ¹³C-метка находилась только в группе =CH₂ (Рисунок 41а, Приложение 11). Перемешивание ¹³C-метки

между позициями С-1 и С-3 в молекуле изобутена свидетельствует о протекании реакции изомеризации двойной связи, которая может реализовываться как на БКЦ цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ [10, 72], так и на цинковых центрах через образование аллилцинковых частиц [199], согласно механизмам, представленным на Рисунке 42.

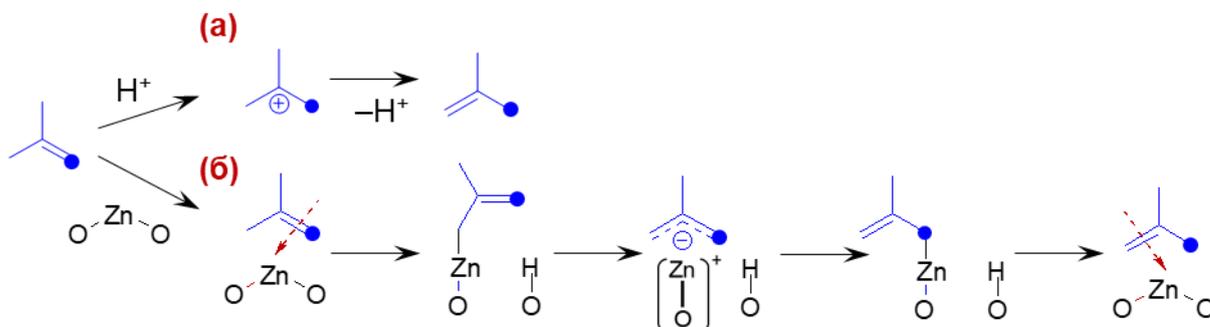


Рисунок 42 – Механизмы перемешивания ^{13}C -метки в молекуле изобутена между группами $=CH_2$ и $-CH_3$ вследствие изомеризации двойной связи с участием БКЦ (а) или цинковых центров (б); символ \bullet указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле алкена; символом $O-Zn-O$ обозначен центр $Zn^{2+}(OZ^-)_2$, где OZ^- – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса, $Si-O^-Al$; символом $O-H$ (H^+) обозначен БКЦ (группа $Si-O(H)-Al$)

При повышении температуры реакции изобутена на $Zn^{2+}/ZSM-5$ до 423–523 К в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 41б–г,з–к) появляются сигналы в области 140, 112 и 20 м.д., которые могут быть отнесены к олигомерам изобутена (группы $>C=C<$, $>C=CH_2$ и $-CH_3$, соответственно) [159]. Также сигналы на 112 и 20 м.д. могут принадлежать π -комплексу пропилена с центрами Zn^{2+} , образуемому в результате крекинга олигомеров изобутена, причем сигнал от атома С-2 π -комплекса пропилена на 170 м.д. может быть скрыт под широким сигналом на 208 м.д. от π -комплекса изобутена [96]. Появление сигнала на 90 м.д. в спектрах ($2-^{13}C$)изобутена при данных температурах может быть объяснено двумя факторами. С одной стороны, сигнал на 90 м.д. может принадлежать π -комплексу изобутена, что указывает на перемешивание ^{13}C -метки между позициями С-1 и С-2 в молекуле изобутена через образование циклопропановых интермедиатов на БКЦ цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ [72]. С другой стороны, одновременное наблюдение сигналов на 90 и 140 м.д. может свидетельствовать об образовании делокализованных карбанионных соединений на цинковых центрах [112, 184, 198].

При температуре ≥ 573 К в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ появляются сигналы на 150, 130, 115 и -20 м.д., а также присутствует сигнал на 20 м.д. (Рисунок 41д,е,л,м). Сигналы на 130 и 20 м.д. принадлежат простым ароматическим углеводородам (БТК), в то время как сигналы в области 150 и 115 м.д. могут быть отнесены к полициклическим ароматическим соединениям, например, флуорену или бифенилену [101]. Также сигналы на 150 и 115 м.д. могут принадлежать

олигомерным карбанионным (аллильным) частицам, представляющим собой интермедиаты ароматизации изобутена. Сигнал в области -20 м.д. соответствует частицам метилцинка, образующимся при взаимодействии метана с центрами Zn^{2+} [48]. В спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ (Приложение 11) при 573–673 К наблюдаются сигналы от этана (9 м.д.) и метана (-6 м.д.).

Для получения дополнительной информации об интермедиатах и продуктах превращения изобутена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ были проведены эксперименты методом ИК. На Рисунке 43 представлены ИК-спектры изобутена, адсорбированного на $Zn^{2+}/ZSM-5$.

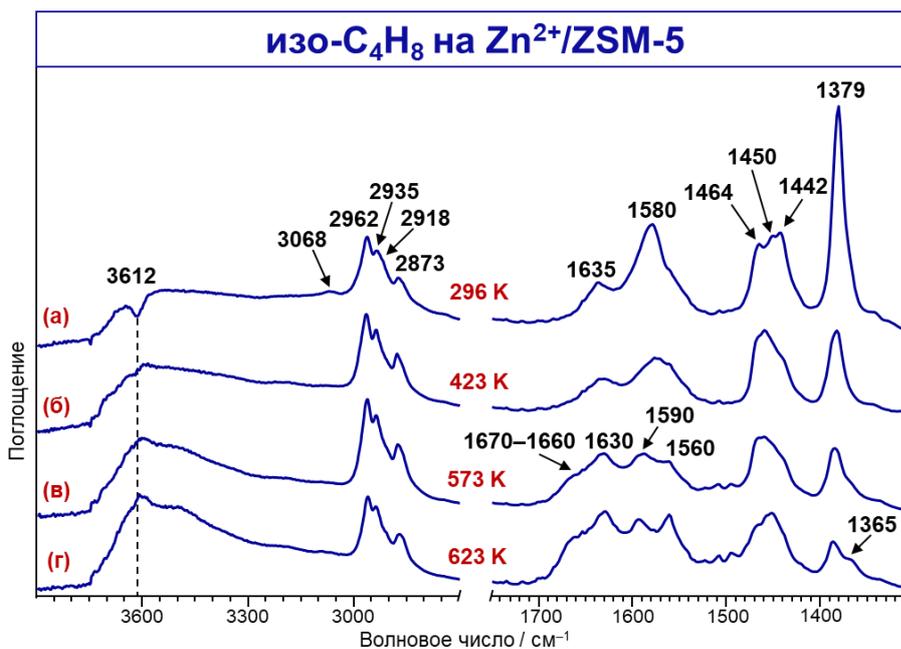


Рисунок 43 – Разностные ИК-спектры образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ с адсорбированным изобутиеном (исходные спектры представлены в Приложении 12); на образец $Zn^{2+}/ZSM-5$ адсорбировали изобутиен (концентрация – 500 мкмоль/г); далее образец был прогрет в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296 К (а), 423 К (б), 573 К (в) и 623 К (г)

При 296 К в спектре присутствуют следующие характерные полосы поглощения, относящиеся к деформационным и валентным колебаниям связей С–Н в молекуле изобутена: 1379 см^{-1} ($\delta_s(\text{CH}_3)$), 1442 см^{-1} ($\delta_a(\text{CH}_3)$), 1450 см^{-1} ($\delta_a(\text{CH}_3)$), 1464 см^{-1} ($\delta_a(\text{CH}_3)$), 2873 см^{-1} ($\nu_s(\text{CH}_3)$), 2918 см^{-1} ($\nu_s(\text{CH}_3)$), 2935 см^{-1} ($\nu_a(\text{CH}_3)$), 2962 см^{-1} ($\nu_a(\text{CH}_3, =\text{CH}_2)$), 3068 см^{-1} ($\nu_a(=\text{CH}_2)$) [205]. Полоса, соответствующая валентному колебанию связи С=C изобутена ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), наблюдается на 1635 и 1580 см^{-1} для алкена, адсорбированного на $Zn^{2+}/ZSM-5$ (Рисунок 43а). При этом для газообразного и физически адсорбированного изобутена данная полоса характеризуется частотой $1660\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ [205]. Полоса $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ на 1635 см^{-1} может быть отнесена к изобутиену, адсорбированному на БКЦ, что согласуется с литературными данными [38, 84, 206]. Одновременно наблюдается снижение интенсивности полосы ν_{OH} на 3612 см^{-1} и

появление широкой полосы в области 3500–3300 см^{-1} , что свидетельствует о вовлечении групп Si–O(H)–Al во взаимодействие с изобутиеном и продуктами его превращения. Полоса $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ на 1580 см^{-1} , вероятно, принадлежит π -комплексу изобутена с центрами Zn^{2+} , в соответствии с характеристиками π -комплексов алкенов с цинковыми центрами в цеолитах [96].

После реакции изобутена на $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ при 423–623 К интенсивность полос поглощения, принадлежащих адсорбированному изобутиену, снижается (Рисунок 43б–г). При этом в спектре появляется широкая полоса в области 1560 см^{-1} , которая может быть отнесена к карбанионным аллилоподобным частицам ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) [170], образующимся в ходе ароматизации изобутена. Стоит отметить, что параллельно наблюдается небольшой рост интенсивности полосы валентных колебаний групп ОН (ν_{OH}) на 3612 см^{-1} , что также говорит в пользу образования аллилцинковых интермедиатов. Полосы на 1670–1660 см^{-1} , по всей видимости, принадлежат олигомерам изобутена ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Полосы на 1630, 1590 и 1365 см^{-1} могут быть отнесены к моно- и полициклическим ароматическим углеводородам ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$) [86, 92, 160].

Интермедиаты и продукты превращения изобутена на цеолите ZnO/H-BEA

На Рисунке 44 представлены спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена, адсорбированных на цеолит ZnO/H-BEA (концентрация изобутена – 200 мкмоль/г). Соответствующие спектры ^{13}C ЯМР ВМУ представлены в Приложении 13. Видно, что полученные спектры существенно отличаются от спектров изобутена, адсорбированного на $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ (Рисунок 41). Спектры ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена при 296 К (Рисунок 44а,ж) похожи и содержат сигналы от олигомеров изобутена в области 20–40 м.д. (группы $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ и $>\text{CH}-$), причем сигналы от фрагментов $\text{C}=\text{C}$ (110–140 м.д.) не наблюдаются. Сигналы от исходного изобутена или его π -комплекса с цинковыми центрами не наблюдаются. Следовательно, при 296 К происходит интенсивная олигомеризация изобутена и перемешивание ^{13}C -метки, реализуемые, по всей видимости, на БКЦ цеолита ZnO/H-BEA с участием поверхностных алкоксидов и циклопропановых интермедиатов [10, 72].

При $T \geq 473$ К в спектрах ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена, адсорбированных на ZnO/H-BEA (Рисунок 44б–г,з–к), появляются сигналы на 90, 112 и 140 м.д., аналогично реакции изобутена на $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ (Рисунок 41), которые принадлежат олигомерам и делокализованным карбанионным частицам. Сигнал на 170 м.д., по всей видимости, относится к π -комплексу пропилена с цинковыми центрами [96], образующемуся в ходе крекинга олигомеров изобутена. Ароматические соединения (сигналы на 150, 130 и 20 м.д.) образуются при 623–673 К (Рисунок 44д,е,л,м). Параллельно в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ (Приложение 13) наблюдаются сигналы от этана (6 м.д.) и метана (–8 м.д.).

ZnO/H-BEA

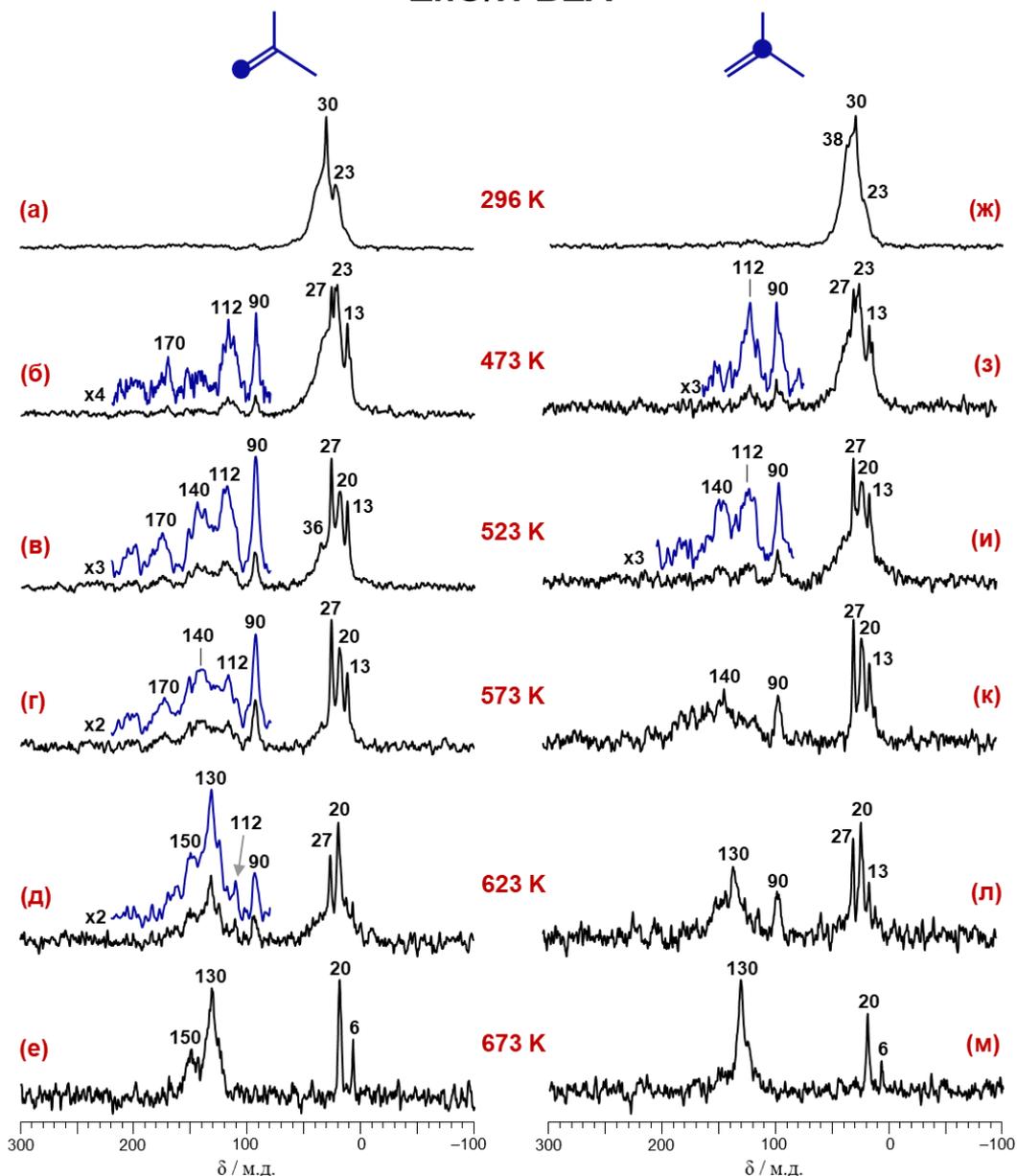


Рисунок 44 – Спектры ^{13}C ЯМР КР/ВМУ для $(1\text{-}^{13}\text{C})$ изобутена (а–е) и $(2\text{-}^{13}\text{C})$ изобутена (ж–м), адсорбированных на цеолит ZnO/H-BEA; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296 К (а, ж), 473 К (б, з), 523 К (в, и), 573 К (г, к), 623 К (д, л), 673 К (е, м); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Таким образом, на цеолите ZnO/H-BEA изобутен подвергается интенсивной олигомеризации на БКЦ при 296 К. Далее превращение олигомеров изобутена в ароматические соединения происходит схожим образом, как и на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$. А именно, наблюдаемые интермедиаты представляют собой поверхностные карбанионные частицы, образующиеся из алкенов и диенов с участием цинковых центров.

Механизм превращения изобутена на цинксодержащих цеолитах

Основное отличие в свойствах цеолитов $Zn^{2+}/ZSM-5$ и $ZnO/H-BEA$ состоит в характере превращения алкена в олигомерные углеводороды при 296 К. На $Zn^{2+}/ZSM-5$ изобутен образует прочный адсорбционный π -комплекс с центрами Zn^{2+} , который присутствует в системе до 573 К. Стабилизация изобутена на центрах Zn^{2+} приводит к тому, что лишь малая часть исходного алкена олигомеризуется с участием БКЦ. На $ZnO/H-BEA$ изобутен подвергается интенсивной олигомеризации на БКЦ при 296 К, что может объясняться большей концентрацией БКЦ в образце $ZnO/H-BEA$, нежели в $Zn^{2+}/ZSM-5$. К тому же, можно предположить, что центры Zn^{2+} способны более сильно связывать изобутен (большая энергия образования π -комплекса), чем центры ZnO , как это было показано для бутена-2 (Таблица 11).

На основании данных ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ можно утверждать, что превращение олигомеров изобутена в ароматические углеводороды с участием катионов Zn^{2+} и частиц ZnO осуществляется схожим образом. Стоит отметить, что циклопентенильные катионы – ключевые интермедиаты сопряженной полимеризации – не были зафиксированы в ходе превращения изобутена на цеолитах $Zn^{2+}/ZSM-5$ и $ZnO/H-BEA$.

Предполагаемый механизм превращения изобутена на цинковых центрах цеолитов $Zn^{2+}/ZSM-5$ и $ZnO/H-BEA$ представлен на Рисунке 45. Адсорбция изобутена на цинковом центре приводит к образованию соответствующего π -комплекса. Далее происходит диссоциация связи C–H в π -комплексе изобутена на центре $Zn^{2+}-O^{2-}$ с образованием 2-метил- σ -аллилцинковой частицы – ключевого интермедиата олигомеризации по карбанионному пути. Рост углеродной цепи осуществляется путем встраивания молекулы изобутена по связи Zn–C в σ -аллильном интермедиате. Димерный интермедиат может подвергаться дегидрированию на цинковых центрах (Рисунок 39), приводя к образованию полиеновых карбанионных структур, детектируемых методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС. В случае превращения изобутена на $ZnO/H-BEA$ димер может образовываться в ходе олигомеризации на БКЦ при 296 К, а далее дегидрироваться на центрах ZnO при более высоких температурах. Последующая дегидроциклизация с участием БКЦ приводит к образованию простых ароматических углеводородов. Легкие алканы (метан, этан) могут быть продуктами крекинга олигомеров изобутена [22] или деалкилирования алкил-замещенных бензолов [21].

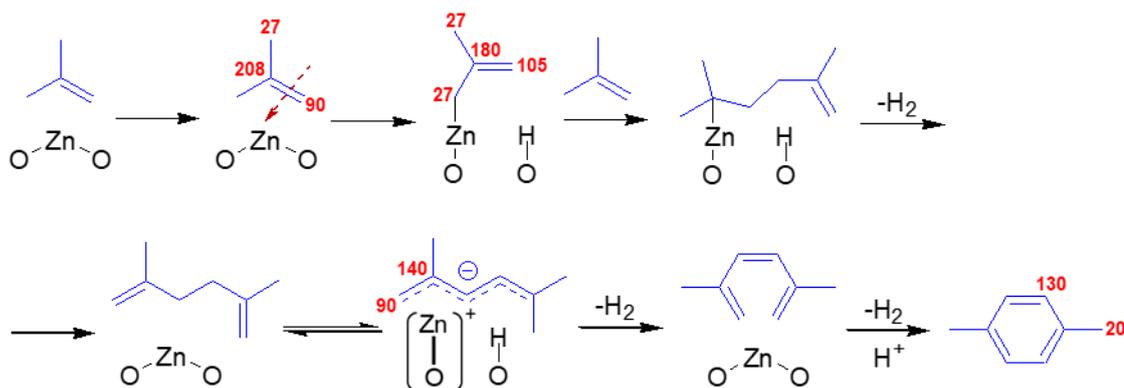


Рисунок 45 – Предполагаемый механизм олигомеризации и ароматизации изобутена на цеолитах $Zn^{2+}/ZSM-5$ и $ZnO/H-BEA$ с участием цинковых центров и БКЦ; красным цветом отмечены химические сдвиги (^{13}C), соответствующие приведенным структурам; символом $O-Zn-O$ обозначены центры $Zn^{2+}(OZ^-)_2$, где OZ^- – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса, $Si-O^-Al$, для цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ и частицы ZnO для цеолита $ZnO/H-BEA$; символом $O-H(H^+)$ обозначен БКЦ (группа $Si-O(H)-Al$)

Результаты, обсуждаемые в разделе 4.2, опубликованы в работе [207].

4.3 Димеризация этилена на цинксодержащем цеолите ZSM-5

Как следует из литературного обзора, а также результатов, представленных в разделах 4.1 и 4.2, олигомеризация C_3-C_4 алкенов на цинксодержащих цеолитах, по всей видимости, осуществляется по аллильному механизму. Однако аллильный механизм не может быть реализован для олигомеризации этилена, вследствие невозможности образования аллильной частицы из этилена. Следовательно, необходимо прояснить механизм превращения этилена на цинк-модифицированных цеолитах, а также установить роли цинковых центров и БКЦ в этом процессе. В данном разделе представлены результаты исследования превращения этилена на образцах цеолита ZSM-5, селективно модифицированных Zn^{2+} -центрами – $Zn^{2+}/ZSM-5$ и $Zn^{2+}/H-ZSM-5$.

Интермедиаты и продукты превращения этилена по данным ЯМР ВМУ

На Рисунке 46 представлены спектры ЯМР ВМУ на ядрах 1H и ^{13}C для ($1-^{13}C$)этилена, адсорбированного на цеолит $Zn^{2+}/ZSM-5$ с высоким содержанием цинка (концентрация этилена – 316 мкмоль/г). В спектрах 1H ЯМР ВМУ (Рисунок 46а–в) наблюдаются сигналы от адсорбированного этилена (6,6 м.д.), групп $Si-O(H)-Al$ (4,0 м.д.), групп $SiOH$ (1,8 м.д.) и метильных/метиленовых групп интермедиатов превращения этилена (1,2 м.д.) [131, 208]. В спектрах ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ (Рисунок 46г–и) наиболее интенсивный сигнал от адсорбированного этилена при 296 К наблюдается на 134 м.д. Значительный сдвиг сигнала в

слабое поле относительно сигнала этилена в растворе (123,5 м.д. [101]) свидетельствует об образовании π -комплекса этилена с центрами Zn^{2+} [96]. В спектре ^{13}C ЯМР КП/ВМУ также присутствуют сигналы на 10, 18, 31, 105 и 180 м.д. (Рисунок 46ж). При нагревании образца до 423–473 К (Рисунок 46д,е,з,и) в спектрах ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ появляются сигналы от адсорбированного бутена-2. Бутен-2, образующий π -комплекс с центрами Zn^{2+} , имеет сигнал на 142 м.д. от фрагмента $-C(H)=C(H)-$ и сигналы на 18 и 13 м.д. от метильной группы транс- и цис-бутена-2, соответственно (Рисунок 36) [187]. Стоит отметить, что при 423–473 К не наблюдаются сигналы от каких-либо других продуктов превращения этилена, следовательно, протекает селективная димеризация этилена в бутен-2.

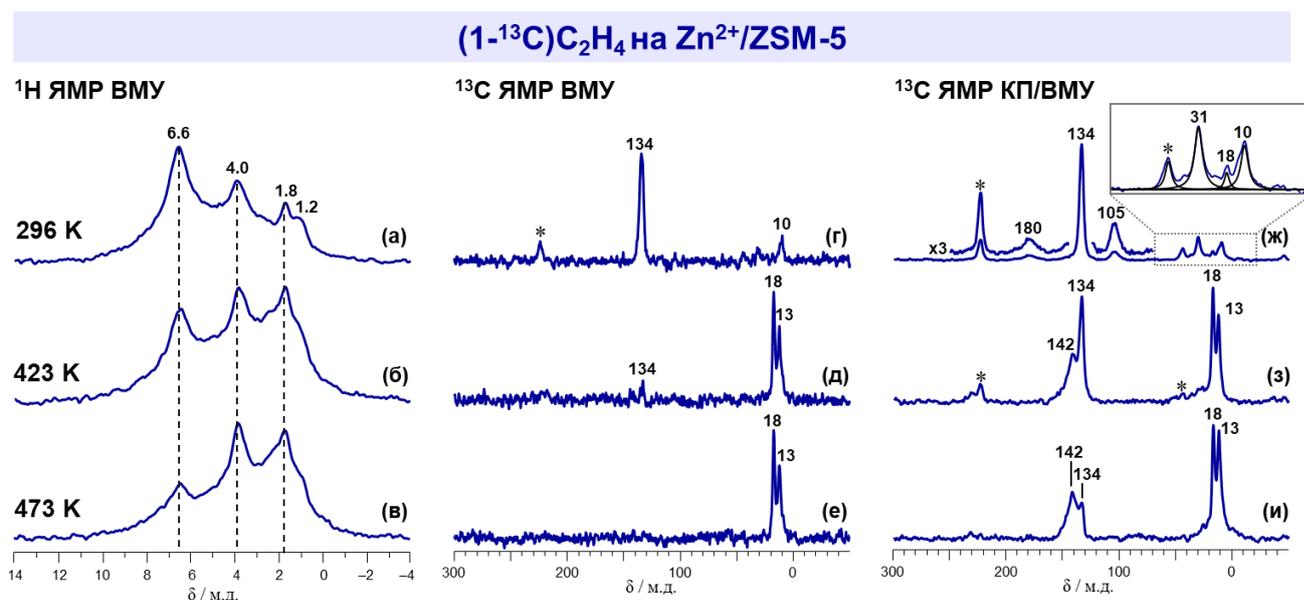


Рисунок 46 – 1H ЯМР ВМУ (а–в), ^{13}C ЯМР ВМУ (г–е) и ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (ж–и) спектры (1- ^{13}C)этилена, адсорбированного на цеолит $Zn^{2+}/ZSM-5$; образец был прогрет в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296 К (а, г, ж), 423 К (б, д, з) и 473 К (в, е, и); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения

Для изучения влияния БКЦ на превращение этилена на цинксодержащем цеолите ZSM-5 эксперименты методом ЯМР ВМУ были также проведены для образца $Zn^{2+}/H-ZSM-5$ с малым содержанием цинка (концентрация этилена – 316 мкмоль/г). Соответствующие спектры представлены на Рисунке 47. Получено, что на цеолите $Zn^{2+}/H-ZSM-5$ бутен-2 образуется из этилена уже при 296 К. Однако специфические сигналы на 10, 31, 105 и 180 м.д. в спектре ^{13}C ЯМР КП/ВМУ отсутствуют. Также при температурах ≥ 423 К протекает дальнейшее превращение бутена-2, о чем свидетельствуют сигналы на 26–30, 93 и 115 м.д. (Рисунок 47е,з,и) [187].

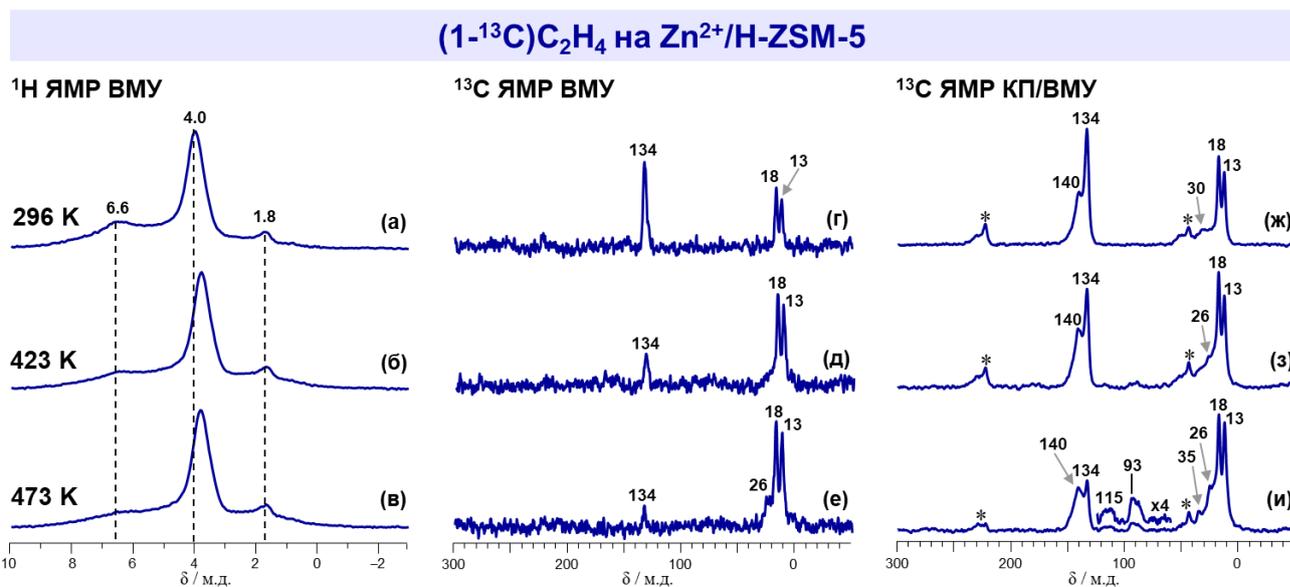


Рисунок 47 – ¹H ЯМР ВМУ (а–в), ¹³C ЯМР ВМУ (г–е) и ¹³C ЯМР КП/ВМУ (ж–и) спектры (1-¹³C)этилена, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/H-ZSM-5; образец был прогрет в режиме ex situ в течение 5 минут при 296 К (а, г, ж), 423 К (б, д, з) и 473 К (в, е, и); звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения

Специфические сигналы на 10, 31, 105 и 180 м.д., наблюдаемые для превращения этилена на цеолите Zn²⁺/ZSM-5 (Рисунок 46ж), по всей видимости, принадлежат интермедиату димеризации этилена, предшествующему образованию бутена-2. Значения химических сдвигов указывают на вероятное наличие связи С=С в данном интермедиате и на то, что он образуется с участием цинковых центров. Возможные структуры интермедиата димеризации этилена представлены на Рисунке 48. С одной стороны, наблюдаемые химические сдвиги схожи с характерными для σ,π -аллила, образующегося из н-бутена на оксиде цинка [15], что свидетельствует в пользу бут-2-ен-1-илцинка с внутренней двойной связью (Рисунок 48, структура 1). С другой стороны, похожие сигналы в спектрах ¹³C ЯМР КП/ВМУ наблюдались для бис(2-метилаллил)цинка, представляющего собой σ,π -аллильное соединение, что указывает на возможное образование бут-3-ен-1-илцинка с терминальной двойной связью (Рисунок 48, структура 2). Следовательно, анализ данных ¹³C ЯМР КП/ВМУ показывает, что интермедиат димеризации этилена на цеолите Zn²⁺/ZSM-5, вероятно, взаимодействует с некоторым поверхностным центром (π -связывание), например, с близко расположенным БКЦ. Для прояснения структуры интермедиата димеризации этилена были проведены эксперименты методом ИКС.

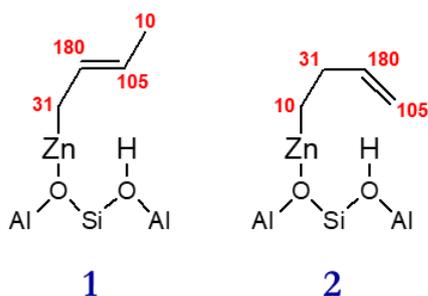


Рисунок 48 – Возможные интермедиаты димеризации этилена на цинксодержащем цеолите: бут-2-ен-1-илцинк (структура 1) и бут-3-ен-1-илцинк (структура 2); соответствующие химические сдвиги в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ отмечены красным

Природа интермедиата димеризации этилена по данным ИКС

На Рисунке 49 представлены ИК-спектры этилена, адсорбированного на $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$. При адсорбции этилена на цеолит наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям групп $=\text{CH}_2$ этилена на 1332 см^{-1} (δ_{CH}), 2989 см^{-1} (ν_{CH}) и 3087 см^{-1} (ν_{CH}) [191]. Полоса валентного колебания связи $\text{C}=\text{C}$ (1586 см^{-1}) сдвинута в красную область по сравнению с газообразным (1623 см^{-1} [39, 191]) и адсорбированным на БКЦ (1612 см^{-1} [209]) этиленом вследствие образования π -комплекса этилена с центрами Zn^{2+} [31]. О взаимодействии этилена с цинковыми центрами также свидетельствует присутствие в спектрах запрещенных по симметрии полос поглощения $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и δ_{CH} . Полоса валентного колебания ν_{OH} групп $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ на 3611 см^{-1} снижается по интенсивности, в то время как в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ появляется широкая полоса от возмущенного колебания ν_{OH} вследствие взаимодействия БКЦ с адсорбированными углеводородными частицами [16]. Наблюдаемые в спектрах при 296 К полосы поглощения на 2954 см^{-1} (ν_{CH}), 1637 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), а также в области 1458 и 1411 см^{-1} (δ_{CH}) не могут принадлежать этилену и, следовательно, относятся к некоторому интермедиату, образуемому из этилена на $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ (Рисунок 49а–г).

Нагрев образца $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ с адсорбированным этиленом при 373 К (Рисунок 49д) приводит к появлению в ИК-спектре набора полос, характерных для бутена-2 (Рисунок 50). При этом полоса на 1637 см^{-1} после прогрева при 373 К в ИК-спектре отсутствует, что свидетельствует о ее принадлежности к интермедиату димеризации этилена, наблюдаемому в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ при 296 К (Рисунок 46ж). Положение данной полосы поглощения схоже с полосой $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ для бутена-1 [206], в то время как полосы поглощения на 2954 , 1458 и 1411 см^{-1} характерны для полос валентных и деформационных колебаний (ν_{CH} , δ_{CH}) фрагментов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}=\text{CH}_2$ [86]. Таким образом, интермедиат димеризации этилена, по всей видимости, представляет собой C_4 -фрагмент с терминальной связью $\text{C}=\text{C}$. Следовательно, данные ИКС

свидетельствуют в пользу бут-3-ен-1-илцинка (Рисунок 48, структура 2) как поверхностного интермедиата, предшествующего образованию бутена-2.

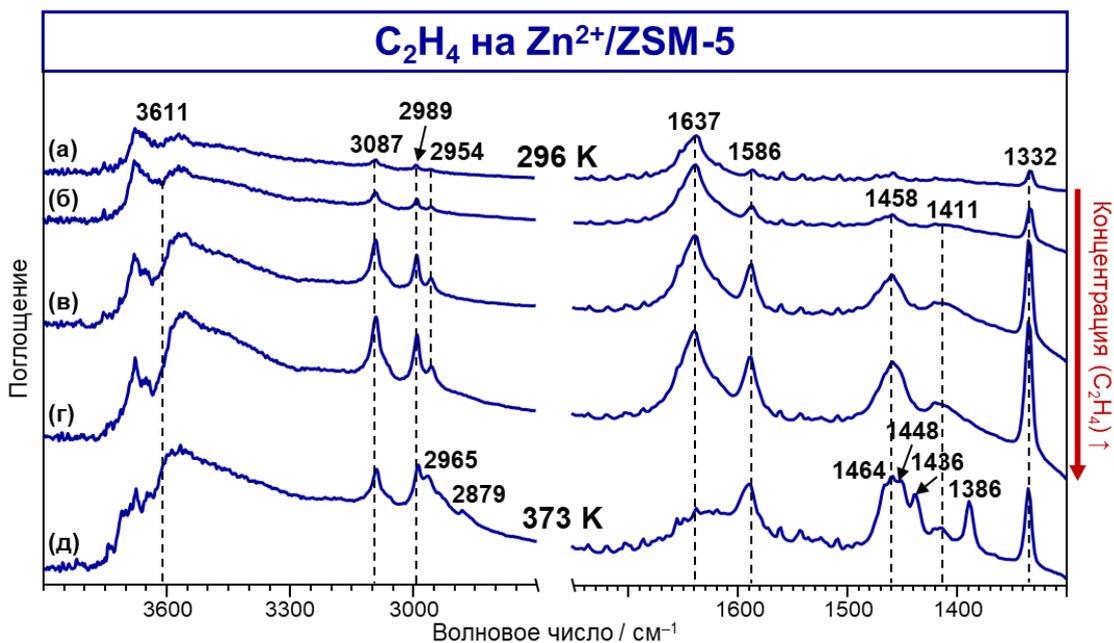


Рисунок 49 – Разностные ИК-спектры образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ с адсорбированным этиленом (исходные спектры представлены в Приложении 14); на образец $Zn^{2+}/ZSM-5$ последовательно адсорбировали несколько доз этилена до достижения концентрации 50 (а), 100 (б), 300 (в) и 500 (г) мкмоль/г; далее образец был прогрет в режиме *ex situ* при 373 К в течение 5 минут (д)

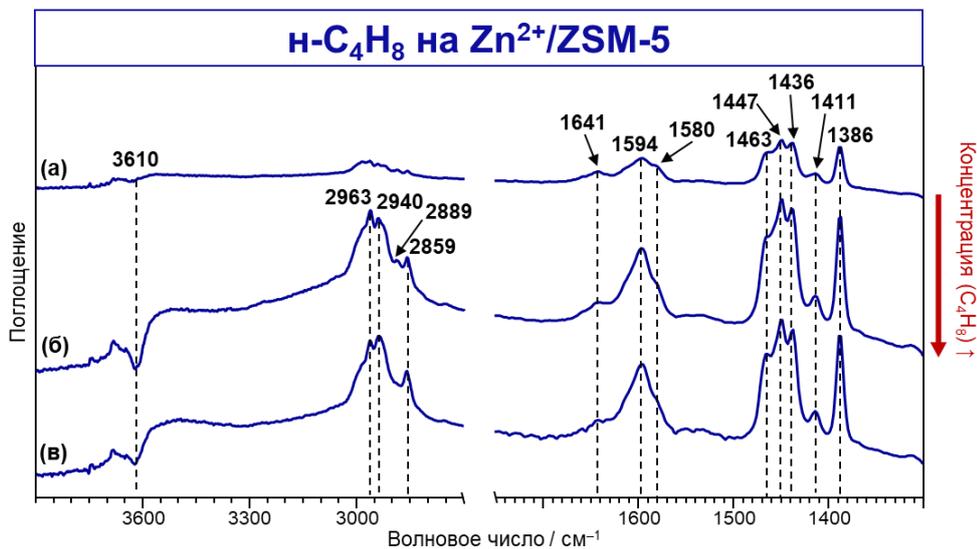


Рисунок 50 – Разностные ИК-спектры образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ с адсорбированным н-бутеном (термодинамическая смесь изомеров, см. раздел 2.3), исходные спектры представлены в Приложении 14; на образец $Zn^{2+}/ZSM-5$ последовательно адсорбировали две дозы н-бутена до достижения концентрации 200 (а) и 500 (б) мкмоль/г; далее образец был выдержан при 296 К в течение 10 минут (в)

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах н-бутена, адсорбированного на $Zn^{2+}/ZSM-5$, к функциональным группам алкенов представлено в Таблице 12. Стоит отметить, что сдвиг полосы валентного колебания связи $C=C$ в транс- и цис-бутене-2 в красную область по сравнению с газообразными алкенами свидетельствует об образовании π -комплексов бутенов с центрами Zn^{2+} [39, 96].

Таблица 12 – Наблюдаемые полосы поглощения в ИК-спектрах н-бутена, адсорбированного на $Zn^{2+}/ZSM-5$, и их отнесение к колебаниям функциональных групп соответствующих π -комплексов бутенов с цинковыми центрами по данным [39]

Волновое число / cm^{-1}	Функциональная группа	Тип колебания
1386	$-CH_3$ (бутен-1, бутен-2)	$\delta_s(CH_3)$
1411	$=CH_2$ (бутен-1)	$\delta(CH_2)$
1436	$-CH_2-$ (бутен-1), $-CH_3$ (бутен-2)	$\delta(CH_2), \delta_a(CH_3)$
1447	$-CH_2-$ (бутен-1), $-CH_3$ (бутен-2)	$\delta(CH_2), \delta_a(CH_3)$
1463	$-CH_3$ (бутен-1, бутен-2)	$\delta_a(CH_3)$
1580	$-C(H)=C(H)-$ (бутен-2)	$\nu(C=C)$
1594	$-C(H)=C(H)-$ (бутен-2)	$\nu(C=C)$
1641	$-C(H)=CH_2$ (бутен-1)	$\nu(C=C)$
2859	$-CH_3$ (бутен-2)	$2\delta_a(CH_3)$
2889	$-CH_2-$ (бутен-1)	$\nu_s(CH_2)$
2940	$-CH_2-$ (бутен-1), $-CH_3$ (бутен-1, бутен-2)	$\nu_s(CH_3), \nu_a(CH_3), \nu_a(CH_2)$
2963	$-CH_3$ (бутен-1, бутен-2)	$\nu_a(CH_3)$

Механизм димеризации этилена на центрах Zn^{2+} в цеолитах

Образование π -комплекса этилена с цинковыми центрами и бут-3-ен-1-илцинка, наблюдаемое методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС, свидетельствует о возможном протекании димеризации этилена на центре Zn^{2+} . Учитывая предлагаемые ранее механизмы димеризации этилена на Ni- и Ga-модифицированных цеолитах, можно предложить два альтернативных пути образования бут-3-ен-1-илцинка (Рисунок 51). Стоит отметить, что десорбция бут-3-ен-1-илцинка

с центра Zn^{2+} приводит к образованию бутена-1, который изомеризуется в бутен-2 либо путем протонирования-депротонирования на БКЦ [210, 211], либо на цинковых центрах через образование аллильных интермедиатов [199]. Полученные спектроскопические данные (ЯМР ВМУ, ИКС) для превращения этилена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ не позволяют установить, какой реакционный путь реализуется – **A** или **B** (Рисунок 51). В то время как образование бут-3-ен-1-илцинка (структура **V**) наблюдалось экспериментально, ни винилицинк (структура **II**), ни мостиковый интермедиаат (структура **IV**) не были обнаружены. Для уточнения механизма димеризации этилена на $Zn^{2+}/ZSM-5$ были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT-расчеты).

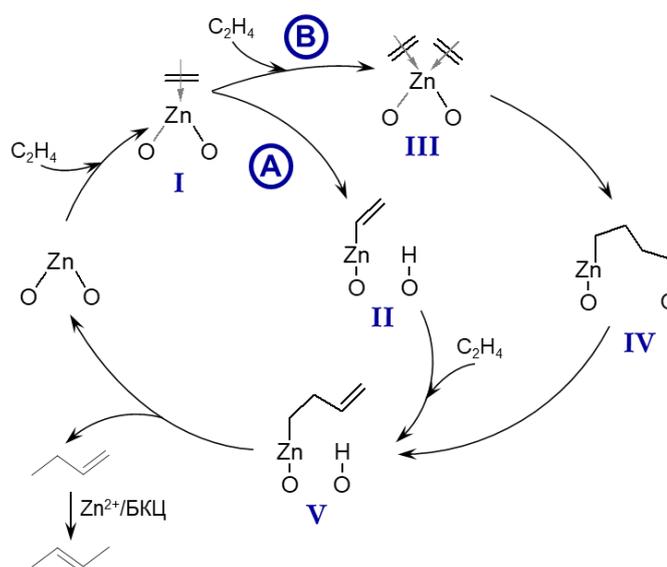


Рисунок 51 – Возможные пути димеризации этилена на $Zn^{2+}/ZSM-5$: через образование винилцинковых частиц (путь **A**) и через образование мостикового интермедиата (путь **B**); основные интермедиаты превращения этилена: π -комплекс этилена с центрами Zn^{2+} (**I**), винилицинк (**II**), две совместно адсорбированные молекулы этилена на центре Zn^{2+} (**III**), мостиковый C_4 -фрагмент (**IV**), бут-3-ен-1-илцинк (**V**); символом $O-Zn-O$ обозначен центр $Zn^{2+}(OZ^-)_2$, где OZ^- – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса, $Si-O^-Al$; символом $O-H$ обозначен БКЦ (группа $Si-O(H)-Al$)

Полученные энергетические профили превращения этилена по путям **A** и **B** (Рисунок 51) изображены на Рисунке 52. Энергия образования π -комплекса этилена с центрами Zn^{2+} (структура **I**) составляет -114 кДж/моль. Следующая стадия, согласно пути **A**, – это диссоциативная адсорбция этилена на центре Zn^{2+} с образованием винилицинка (структура **II**) и группы $Si-O(H)-Al$. Это стадия является эндотермической и характеризуется энергией активации 136 кДж/моль. Адсорбция второй молекулы этилена снижает энергию системы до -109 кДж/моль. Последующее встраивание молекулы этилена по связи $Zn-C$ в винилицинке с

образованием бут-3-ен-1-илцинка (структура V_A) характеризуется относительно высоким активационным барьером, равным 171 кДж/моль.

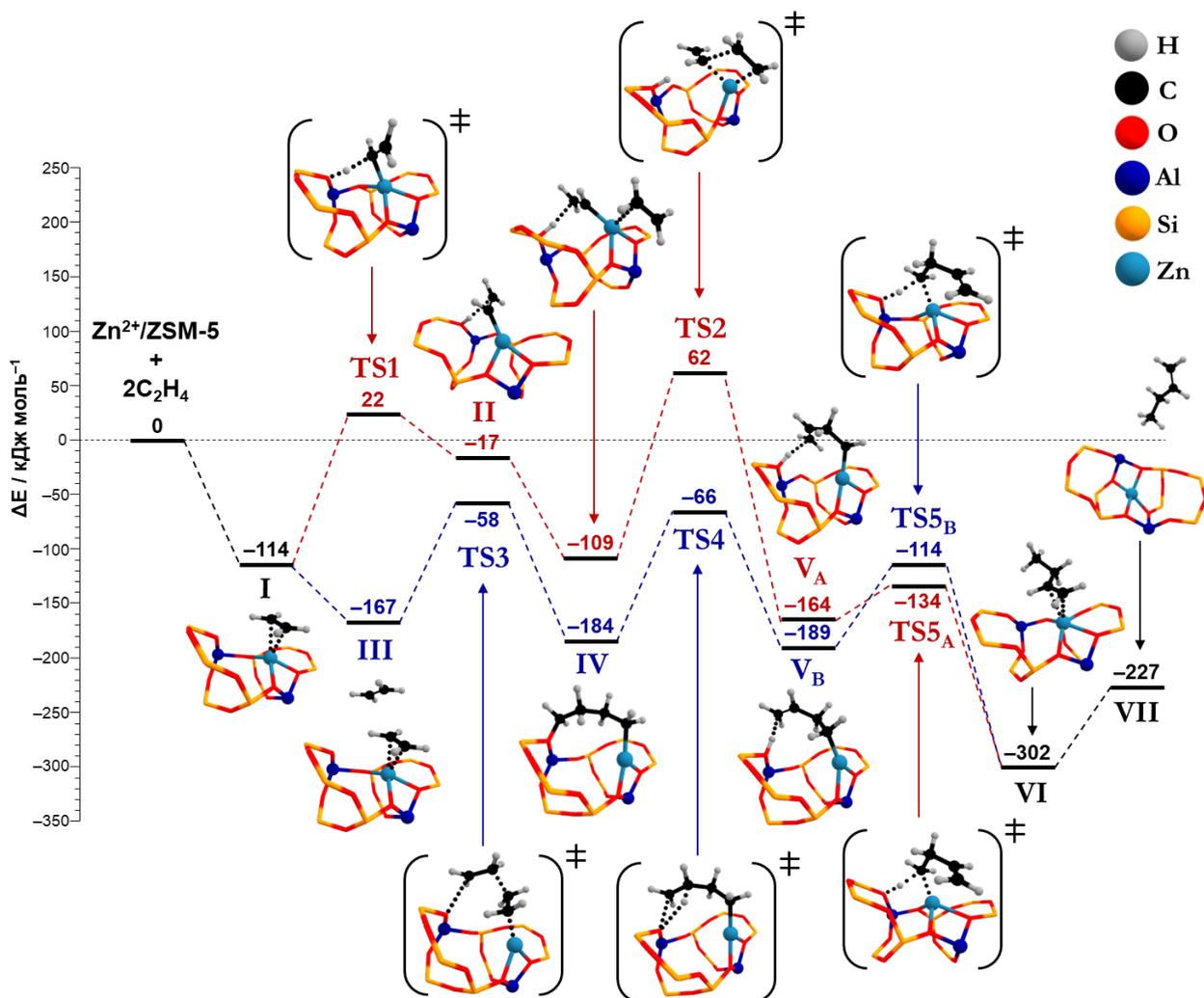


Рисунок 52 – Энергетические профили для реакции этилена на $Zn^{2+}/ZSM-5$ согласно путям А (красный) и В (синий), представленных на Рисунке 51; Значения электронных энергий, соответствующих интермедиатам и переходным состояниям, представлены в кДж/моль, причем за ноль отсчета принималась энергия оптимизированного кластера цеолита (Рисунок 17) и двух молекул этилена

Согласно пути В, после образования π -комплекса этилена (структура I) адсорбция второй молекулы этилена (структура III) снижает общую энергию системы на 53 кДж/моль. Последующее образование насыщенного мостикового интермедиата (структура IV) представляет собой экзотермическую реакцию с энергией активации 109 кДж/моль. Стадия депротонирования мостикового интермедиата (энергия активации 118 кДж/моль) приводит к образованию бут-3-ен-1-илцинка (структура V_B). Стоит отметить, что пути А и В приводят к образованию бут-3-ен-1-илцинка, однако получаемые частицы V_A и V_B не одинаковы с точки зрения их расположения в каналах цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ (Рисунок 53). Образование π -комплекса бутена-1 из бут-3-ен-1-

илцинка протекает с активационным барьером 30 кДж/моль для структуры V_A и 75 кДж/моль для структуры V_B . Энергия десорбции бутена-1 с центра Zn^{2+} составляет 75 кДж/моль.

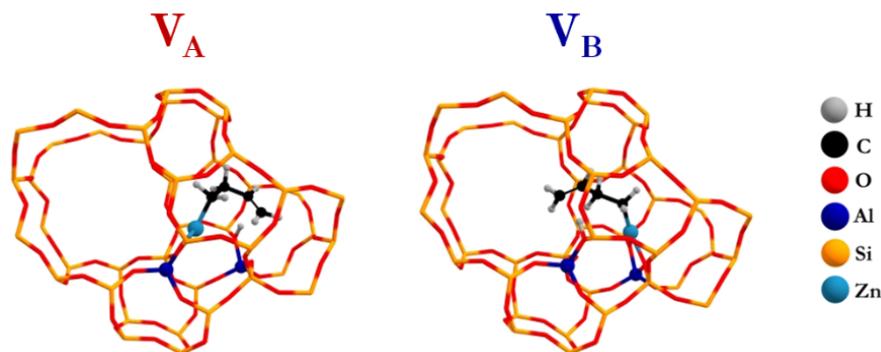


Рисунок 53 – Оптимизированные структуры бут-3-ен-1-илцинка, образующегося согласно путям А – V_A и В – V_B (Рисунок 51); различное расположение частиц в каналах цеолита приводит к различным энергиям стабилизации (Рисунок 52)

Таким образом, квантово-химическое исследование димеризации этилена на $Zn^{2+}/ZSM-5$ показало, что пути А и В, представленные на Рисунке 51, могут быть реализованы, однако путь В является более энергетически предпочтительным вследствие того, что активационные барьеры всех стадий, ведущих к образованию бут-3-ен-1-илцинка, для этого пути ниже.

Результаты, обсуждаемые в разделе 4.3, опубликованы в работе [212].

Заключение к главе 4

Методами ¹³C ЯМР КП/ВМУ и ИКС были исследованы особенности превращения бутена-1 и изобутена на Zn-модифицированных цеолитах, различающихся по природе цинковых центров (Zn^{2+} и ZnO) и концентрации БКЦ. Также был исследован механизм димеризации этилена на цеолите ZSM-5, модифицированном центрами Zn^{2+} .

На цеолите Zn^{2+}/H -BEA с изолированными катионами цинка и низкой концентрацией БКЦ ароматизация бутена-1 протекает преимущественно с участием центров Zn^{2+} через образование аллильных и полиеновых частиц в качестве интермедиатов. При этом вклад сопряженной полимеризации алкена с участием БКЦ незначителен. На цеолите ZnO/H-BEA, содержащем небольшие оксидные кластеры ZnO и БКЦ в количестве, близком к исходному цеолиту H-BEA, реализуются два параллельных пути превращения бутена-1: сопряженная полимеризация на БКЦ и ароматизация с участием частиц ZnO. Значительный вклад первого процесса обусловлен высокой концентрацией БКЦ и, вероятно, низкой стабильностью π -комплекса бутена-2 и аллилцинковых частиц, образующихся на центрах ZnO. На ZnO/H-BEA сопряженная полимеризация вносит заметный вклад в образование ароматических соединений, а также

приводит к образованию C₁–C₄ алканов. Таким образом, цеолит Zn²⁺/H-BEA, содержащий изолированные катионы Zn²⁺, можно рассматривать как более эффективный и селективный катализатор ароматизации бутена-1 по сравнению с цеолитом ZnO/H-BEA.

Отличительной особенностью реакции изобутена на цеолите Zn²⁺/ZSM-5 является образование прочного π-комплекса алкена с центрами Zn²⁺, который начинает в заметной степени превращаться в олигомеры только при 523 К. При 296 К на данном образце наблюдается изомеризация двойной связи в изобутене, возможно, с участием детектируемого интермедиата – 2-метил-σ-аллилцинка. На цеолите ZnO/H-BEA первой стадией превращения изобутена является интенсивная олигомеризация при 296 К. Для обоих цеолитов при 523–623 К обнаруживаются делокализованные карбанионные частицы, предшествующие образованию ароматических углеводородов в качестве конечных продуктов реакции. Причем интермедиаты сопряженной полимеризации не наблюдаются. На основании эволюции обнаруженных интермедиатов с температурой установлен механизм ароматизации изобутена с участием цинковых центров и БКЦ. Таким образом, механизм превращения изобутена (его олигомеров) аналогичен для цеолитов Zn²⁺/ZSM-5 и ZnO/H-BEA, за исключением превращения алкена при 296 К.

С помощью применения методов ЯМР ВМУ и ИКС было выявлено, что на цеолите Zn²⁺/ZSM-5 с высоким содержанием центров Zn²⁺ и низкой концентрацией БКЦ при 296–473 К протекает селективная димеризация этилена в бутен-2. Экспериментально обнаруженные интермедиаты, π-комплекс этилена с цинковыми центрами и бут-3-ен-1-илцинка, свидетельствуют о вовлечении цинковых центров в процесс димеризации. Было предложено два альтернативных пути образования бут-3-ен-1-илцинка, исследованные с помощью DFT-расчетов. Получено, что наиболее вероятна реализация реакционного пути с участием насыщенных мостиковых димерных частиц Zn–(CH₂)₄–O.

Выводы

1. С использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС получены доказательства того, что введение Zn, Cu и Ag в цеолиты ZSM-5 и BEA приводит к изменению механизма олигомеризации и ароматизации C_3 – C_4 алкенов по сравнению с превращением на H-формах цеолитов. Показано, что интермедиатами олигомеризации и ароматизации алкенов являются π -комплексы алкенов с металлсодержащими катионными центрами и металл-аллильные частицы. Предложено, что Zn-, Cu- и Ag-содержащие центры осуществляют диссоциацию связи C–H в π -комплексе с последующим встраиванием второй молекулы алкена по связи металл-углерод в металл-аллильной частице. Ароматизация олигомерных алкенов может проходить с участием как металлсодержащих, так и брэнстедовских кислотных центров.
2. Обнаружено, что в зависимости от температуры превращение пропилена на Cu-модифицированном цеолите ZSM-5 может проходить преимущественно по пути окисления в акролеин (573–673 К) или ароматизации в толуол (> 673 К). Получено, что как катионные центры Cu^{2+} , так и оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ осуществляют диссоциацию связи C–H в пропилене с образованием аллилмедных частиц, которые являются ключевыми интермедиатами олигомеризации и окисления. Предложено, что окисление аллильных интермедиатов может происходить с участием оксо-кластеров меди $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$.
3. Предложен механизм ароматизации пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 с участием центров Ag^+ через образование карбанионных аллильных частиц. Получено, что водород, выделяющийся в ходе дегидрирования и ароматизации пропилена, расходуется на восстановление катионов серебра, а не на образование легких алканов. Показано, что частицы Ag^0 , образующиеся при восстановлении центров Ag^+ , неактивны в превращении пропилена.
4. Показано, что на цеолите Zn^{2+} /H-BEA олигомеризация и ароматизация бутена и изобутена осуществляются преимущественно с участием центров Zn^{2+} через образование карбанионных интермедиатов. В то же время, на цеолите ZnO/H-BEA превращение бутенов происходит с участием как Zn-центров, так и БКЦ. С применением квантово-химических расчетов получено, что отличие в свойствах цеолитов Zn^{2+} /H-BEA и ZnO/H-BEA объясняется разной стабильностью π -комплексов бутенов с катионами Zn^{2+} и частицами ZnO.
5. Показано, что цеолит ZSM-5, модифицированный катионными центрами Zn^{2+} , способен осуществлять селективную димеризацию этилена в бутен-2. Установлено, что интермедиатами превращения этилена являются π -комплекс этилена с центрами Zn^{2+} и

бут-3-ен-1-илцинк. С использованием квантово-химических расчетов показано, что возможны два пути димеризации этилена: во-первых, образование цинк-винильного фрагмента и встраивание второй молекулы этилена по связи Zn–C, во-вторых, синхронное раскрытие связей C=C в двух молекулах этилена с образованием мостиковых димерных частиц Zn–(CH₂)₄–O. Получено, что наиболее энергетически выгодным является второй реакционный путь.

Список публикаций по теме диссертации

1. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Kolganov, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Which Species, Zn^{2+} Cations or ZnO Clusters, Are More Efficient for Olefin Aromatization? ^{13}C Solid-State NMR Investigation of n-But-1-ene Transformation on Zn-Modified Zeolite // ACS Catalysis – 2020. – Vol. 10. – № 23. – P. 14224–14233.
2. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Isobutene Transformation to Aromatics on Zn-Modified Zeolite: Particular Effects of Zn^{2+} and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed with Solid-State NMR and FTIR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C – 2021. – Vol. 125. – № 28. – P. 15343–15353.
3. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Pidko, E.A., Stepanov, A.G. Selective Dimerization of Ethene to 2-Butene on Zn^{2+} -Modified ZSM-5 Zeolite // The Journal of Physical Chemistry C – 2022. – Vol. 126. – № 15. – P. 6570–6577.
4. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Transformation on Cu-Modified ZSM-5 Zeolite: Aromatization and Oxidation // Microporous and Mesoporous Materials – 2023. – Vol. 350. – P. 112448.
5. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Prosvirin, I.P., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Effect of Silver Cations on Propene Aromatization on H-ZSM-5 Zeolite Investigated by ^{13}C MAS NMR and FTIR Spectroscopy // ACS Catalysis – 2023. – Vol. 13. – № 15. – P. 10248–10260.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Степанову Александру Григорьевичу, к.х.н. Габриенко Антону Алексеевичу и к.х.н. Арзуманову Сергею Суреновичу за помощь в освоении навыков исследовательской работы, обсуждение полученных результатов и поддержку в ходе выполнения диссертационной работы.

Автор выражает благодарность Токтареву Александру Викторовичу (ИК СО РАН) за синтез образцов H-BEA, ZnO/H-BEA и Ag/H-ZSM-5 и к.х.н. Яшник Светлане Анатольевне (ИК СО РАН) за синтез образцов Cu^{2+} /H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5. Также автор выражает благодарность к.х.н. Просвирину Игорю Петровичу (ИК СО РАН) за анализ образцов методом РФЭС, к.х.н. Шашкову Михаилу Вадимовичу (ИК СО РАН) за проведение анализов методом ГХ/МС и к.х.н. Колганову Александру Александровичу (ИК СО РАН) за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием ресурсов информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Список сокращений

ЯМР ВМУ – ядерный магнитный резонанс с вращением образца под магическим углом

БКЦ – бренстедовский кислотный центр, бренстедовские кислотные центры

ЛКЦ – льюисовский кислотный центр, льюисовские кислотные центры

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

EXAFS – протяженная осцилляционная структура спектра рентгеновского поглощения

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

м.д. – миллионная доля

δ – деформационное колебание

ν – валентное колебание

s – симметричное колебание

a – антисимметричное колебание

РФА – рентгенофазовый анализ

Гц – герц

ЭРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ZSM-5 – цеолит Socony Mobil-5, структурный тип MFI

BEA – цеолит бета

DFT – теория функционала плотности (англ., density functional theory)

КП – кросс-поляризация

БТК – бензол, толуол, ксилолы

ТПВ – термопрограммируемое восстановление

ТПД – термопрограммируемая десорбция

ГХ/МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия

ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения

ИКС – ИК-Фурье спектроскопия в режиме пропускания

ДМЦ – диметилцинк

у.е. – условные единицы

ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ППЗ – полоса переноса заряда

XANES – околопороговая тонкая структура спектра рентгеновского поглощения

SSZ-24 – цеолит, структурный тип AFI

СНА – цеолит шабазит

Список литературы

1. Bellussi, G., Mizia, F., Calemma, V., Pollesel, P., Millini, R. Oligomerization of Olefins From Light Cracking Naphtha Over Zeolite-Based Catalyst for the Production of High Quality Diesel Fuel // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 164. – P. 127–134.
2. Nicholas, C.P. Applications of Light Olefin Oligomerization to the Production of Fuels and Chemicals // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 543. – P. 82–97.
3. Ramirez Brenes, R.G., Alhadeff, E.M., Bojorge, N., Trales, L.E.M., Pazos, G.A.D. BTX Production by Breaking Down Lignin: Current Status and Future Prospects // *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*. – 2023. – Vol. 17. – № 3. – P. 664–681.
4. Shibata, M., Kitagawa, H., Sendoda, Y., Ono, Y., Transformation of Propene into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites // *Studies in Surface Science and Catalysis* – Amsterdam: Elsevier, 1986. – P. 717–724.
5. Miller, S.J., Olefin Oligomerization Over High Silica Zeolites // *Studies in Surface Science and Catalysis* – Amsterdam: Elsevier, 1988. – P. 187–197.
6. Arishtirova, K., Dimitrov, C., Dyrek, K., Hallmeier, K.H., Popova, Z., Witkowski, S. Influences of Copper on Physico-Chemical and Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites in the Reaction of Ethene Aromatization // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – Vol. 81. – № 1. – P. 15–26.
7. Hagen, A., Roessner, F., Reschetilowski, W. Conversion of Ethane on Modified ZSM-5 zeolites: A Study of Aromatization as a Function of Reaction Media // *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*. – 1995. – Vol. 18. – № 6. – P. 414–419.
8. Uslamin, E.A., Saito, H., Kosinov, N., Pidko, E., Sekine, Y., Hensen, E.J.M. Aromatization of Ethylene Over Zeolite-Based Catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – Vol. 10. – № 9. – P. 2774–2785.
9. Nozik, D., Bell, A.T. Role of Ga³⁺ Sites in Ethene Oligomerization over Ga/H-MFI // *ACS Catalysis*. – 2022. – Vol. 12. – № 22. – P. 14173–14184.
10. Haw, J.F., Richardson, B.R., Oshiro, I.S., Lazo, N.D., Speed, J.A. Reactions of Propene on Zeolite HY Catalyst Studied by in Situ Variable-Temperature Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – Vol. 111. – № 6. – P. 2052–2058.
11. Haw, J.F., Nicholas, J.B., Song, W., Deng, F., Wang, Z., Xu, T., Heneghan, C.S. Roles for Cyclopentenyl Cations in the Synthesis of Hydrocarbons from Methanol on Zeolite Catalyst HZSM-5 // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – № 19. – P. 4763–4775.
12. Kolyagin, Y.G., Ordonsky, V.V., Khimyak, Y.Z., Rebrov, A.I., Fajula, F., Ivanova, I.I. Initial Stages of Propane Activation over Zn/MFI Catalyst Studied by in Situ NMR and IR Spectroscopic Techniques // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 238. – № 1. – P. 122–133.

13. Stepanov, A.G. Results of NMR Spectroscopic Studies of Hydrocarbon Conversions on Solid Acid Catalysts in the Last 25 Years // *Kinetics and Catalysis*. – 2010. – Vol. 51. – № 6. – P. 854–872.
14. Wang, C., Zhao, X., Hu, M., Qi, G., Wang, Q., Li, S., Xu, J., Deng, F. Unraveling Hydrocarbon Pool Boosted Propane Aromatization on Gallium/ZSM-5 Zeolite by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60. – № 44. – P. 23630–23634.
15. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Structure of Allylic Intermediate on Zinc Oxide, π - or σ -? // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – № 20. – P. 11096–11099.
16. Spoto, G., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Scarano, D., Zecchina, A., Borello, E. IR Study of Ethene and Propene Oligomerization on H-ZSM-5: Hydrogen-Bonded Precursor Formation, Initiation and Propagation Mechanisms and Structure of the Entrapped Oligomers // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1994. – Vol. 90. – № 18. – P. 2827–2835.
17. Bjørgen, M., Lillerud, K.-P., Olsbye, U., Bordiga, S., Zecchina, A. 1-Butene Oligomerization in Brønsted Acidic Zeolites: Mechanistic Insights from Low-Temperature in Situ FTIR Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 23. – P. 7862–7870.
18. Lamberti, C., Zecchina, A., Groppo, E., Bordiga, S. Probing the Surfaces of Heterogeneous Catalysts by In Situ IR Spectroscopy // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39. – № 12. – P. 4951–5001.
19. Pidko, E.A., Hensen, E.J.M., *Computational Chemistry of Zeolite Catalysis // Zeolites and Zeolite-like Materials* – Amsterdam: Elsevier, 2016. – P. 111–135.
20. Van Speybroeck, V., Hemelsoet, K., Joos, L., Waroquier, M., Bell, R.G., Catlow, C.R.A. Advances in Theory and Their Application Within the Field of Zeolite Chemistry // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – № 20. – P. 7044–7111.
21. Mole, T., Anderson, J.R., Creer, G. The Reaction of Propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn Zeolite Catalysts // *Applied Catalysis*. – 1985. – Vol. 17. – № 1. – P. 141–154.
22. Scurrall, M.S. Factors Affecting the Selectivity of the Aromatization of Light Alkanes on Modified ZSM-5 Catalysts // *Applied Catalysis*. – 1988. – Vol. 41. – P. 89–98.
23. Seddon, D. Paraffin Oligomerisation to Aromatics // *Catalysis Today*. – 1990. – Vol. 6. – № 3. – P. 351–372.
24. Ono, Y. Transformation of Lower Alkanes into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites // *Catalysis Reviews*. – 1992. – Vol. 34. – № 3. – P. 179–226.
25. Kanazirev, V.I., Price, G.L. Propane Conversion on Cu-MFI Zeolites // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1995. – Vol. 96. – № 2. – P. 145–154.
26. O'Connor, C.T., Kojima, M. Alkene Oligomerization // *Catalysis Today*. – 1990. – Vol. 6. – № 3. – P. 329–349.

27. Coqueblin, H., Richard, A., Uzio, D., Pinard, L., Pouilloux, Y., Epron, F. Effect of the Metal Promoter on the Performances of H-ZSM5 in Ethylene Aromatization // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 289. – P. 62–69.
28. Ono, Y., Kitagawa, H., Sendoda, Y. Transformation of But-1-ene into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1987. – Vol. 83. – № 9. – P. 2913–2923.
29. Ono, Y., Osako, K., Kim, G.J., Inoue, Y., Ag-ZSM-5 as a Catalyst for Aromatization of Alkanes, Alkenes, and Methanol // *Studies in Surface Science and Catalysis* – Amsterdam: Elsevier, 1994. – P. 1773–1780.
30. Hsieh, M.-F., Zhou, Y., Thirumalai, H., Grabow, L.C., Rimer, J.D. Silver-Promoted Dehydroaromatization of Ethylene Over ZSM-5 Catalysts // *ChemCatChem*. – 2017. – Vol. 9. – № 9. – P. 1675–1682.
31. Carter, J.L., Yates, D.J.C., Lucchesi, P.J., Elliott, J.J., Kevorkian, V. The Adsorption of Ethylene on a Series of Near-Faujasite Zeolites Studied by Infrared Spectroscopy and Calorimetry // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1966. – Vol. 70. – № 4. – P. 1126–1136.
32. Tomkins, P., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J.A. Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond // *Accounts of Chemical Research*. – 2017. – Vol. 50. – № 2. – P. 418–425.
33. Jovanovic, Z.R., Lange, J.-P., Ravi, M., Knorpp, A.J., Sushkevich, V.L., Newton, M.A., Palagin, D., van Bokhoven, J.A. Oxidation of Methane to Methanol Over Cu-Exchanged Zeolites: Scientia Gratia Scientiae or Paradigm Shift in Natural Gas Valorization? // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 385. – P. 238–245.
34. Li, G., Vassilev, P., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A., Hensen, E.J.M., Pidko, E.A. Stability and Reactivity of Copper Oxo-Clusters in ZSM-5 Zeolite for Selective Methane Oxidation to Methanol // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 338. – P. 305–312.
35. Hayes, N.W., Joyner, R.W., Shpiro, E.S. Infrared Spectroscopy Studies of the Mechanism of the Selective Reduction of NO_x Over Cu-ZSM-5 Catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1996. – Vol. 8. – № 3. – P. 343–363.
36. Reitz, J.B., Solomon, E.I. Propylene Oxidation on Copper Oxide Surfaces: Electronic and Geometric Contributions to Reactivity and Selectivity // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – № 44. – P. 11467–11478.
37. Su, W., Wang, S., Ying, P., Feng, Z., Li, C. A Molecular Insight Into Propylene Epoxidation on Cu/SiO₂ Catalysts Using O₂ As Oxidant // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 268. – № 1. – P. 165–174.
38. Davydov, A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. – 344 p.

39. Busca, G., Ramis, G., Lorenzelli, V., Janin, A., Lavalley, J.-C. FT-I.R. Study of Molecular Interactions of Olefins with Oxide Surfaces // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1987. – Vol. 43. – № 4. – P. 489–496.
40. Horiguchi, K., Itadani, A., Uematsu, K., Toda, K., Sato, M. IR Spectroscopic Detection of the Propene Species Formed via the Interaction of Copper-Ion-Exchanged MFI-Type Zeolite with Propane at 573 K // *Vibrational Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 106. – P. 103016.
41. Huang, Y. Ethylene Complexes in Copper(I) and Silver (I) Y Zeolites // *Journal of Catalysis*. – 1980. – Vol. 61. – № 2. – P. 461–476.
42. Datka, J., Kukulska-Zajac, E. IR Studies of the Activation of CC Bond in Alkenes by Cu⁺ Ions in Zeolites // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 46. – P. 17760–17766.
43. Price, G.L., Kanazirev, V., Dooley, K.M., Hart, V.I. On the Mechanism of Propane Dehydrocyclization over Cation-Containing, Proton-Poor MFI Zeolite // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 173. – P. 17–27.
44. Berndt, H., Lietz, G., Lücke, B., Völter, J. Zinc Promoted H-ZSM-5 Catalysts for Conversion of Propane to Aromatics. 1. Acidity and Activity // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 146. – № 2. – P. 351–363.
45. Biscardi, J.A., Iglesia, E. Structure and Function of Metal Cations in Light Alkane Reactions Catalyzed by Modified H-ZSM5 // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 31. – № 3-4. – P. 207–231.
46. Solt, H., Lónyi, F., Mihályi, R.M., Valyon, J., Gutierrez, L.B., Miro, E.E. A Mechanistic Study of the Solid-State Reactions of H-Mordenite with Indium(0) and Indium(III) Oxide // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – № 49. – P. 19423–19430.
47. Almutairi, S.M.T., Mezari, B., Magusin, P.C.M.M., Pidko, E.A., Hensen, E.J.M. Structure and Reactivity of Zn-Modified ZSM-5 Zeolites: The Importance of Clustered Cationic Zn Complexes // *ACS Catalysis*. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 71–83.
48. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Danilova, I.G., Prosvirin, I.P., Kriventsov, V.V., Zaikovskii, V.I., Freude, D., Stepanov, A.G. Different Efficiency of Zn²⁺ and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7. – № 3. – P. 1818–1830.
49. Breck, D.W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. – New York: Wiley, 1974. – 771 p.
50. Zhang, Q., Gao, S., Yu, J. Metal Sites in Zeolites: Synthesis, Characterization, and Catalysis // *Chemical Reviews*. – 2023. – Vol. 123. – № 9. – P. 6039–6106.
51. Berndt, H., Lietz, G., Völter, J. Zinc Promoted H-ZSM-5 Catalysts for Conversion of Propane to Aromatics II. Nature of the Active Sites and Their Activation // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 146. – № 2. – P. 365–379.

52. Yashnik, S.A., Ismagilov, Z.R., Anufrienko, V.F. Catalytic Properties and Electronic Structure of Copper Ions in Cu-ZSM-5 // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 110. – № 3–4. – P. 310–322.
53. Kuroda, Y., Kotani, A., Maeda, H., Moriwaki, H., Morimoto, T., Nagao, M. The State of Excessively Ion-Exchanged Copper in Mordenite: Formation of Tetragonal Hydroxy-Bridged Copper Ion // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1992. – Vol. 88. – № 11. – P. 1583–1590.
54. Shapiro, E.S., Grünert, W., Joyner, R.W., Baeva, G.N. Nature, Distribution and Reactivity of Copper Species in Over-Exchanged Cu-ZSM-5 Catalysts: an XPS/XAES Study // *Catalysis Letters*. – 1994. – Vol. 24. – № 1. – P. 159–169.
55. Markovits, M.A.C., Jentys, A., Tromp, M., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A. Effect of Location and Distribution of Al Sites in ZSM-5 on the Formation of Cu-Oxo Clusters Active for Direct Conversion of Methane to Methanol // *Topics in Catalysis*. – 2016. – Vol. 59. – № 17. – P. 1554–1563.
56. Sushkevich, V.L., Smirnov, A.V., van Bokhoven, J.A. Autoreduction of Copper in Zeolites: Role of Topology, Si/Al Ratio, and Copper Loading // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 15. – P. 9926–9934.
57. Bordiga, S., Turnes Palomino, G., Arduino, D., Lamberti, C., Zecchina, A., Otero Area, C. Well Defined Carbonyl Complexes in Ag⁺- and Cu⁺-Exchanged ZSM-5 Zeolite: A Comparison with Homogeneous Counterparts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1999. – Vol. 146. – № 1–2. – P. 97–106.
58. Šilhan, M., Nachtigallová, D., Nachtigall, P. Characterization of Ag⁺ Sites in ZSM-5: A Combined Quantum Mechanics/Interatomic Potential Function Study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 3. – № 21. – P. 4791–4795.
59. Kuroda, Y., Onishi, H., Mori, T., Yoshikawa, Y., Kumashiro, R., Nagao, M., Kobayashi, H. Characteristics of Silver Ions Exchanged in ZSM-5-Type Zeolite, Aluminosilicate, and SiO₂ Samples: In Comparison with the Properties of Copper Ions Exchanged in These Materials // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 106. – № 35. – P. 8976–8987.
60. Miao, S., Wang, Y., Ma, D., Zhu, Q., Zhou, S., Su, L., Tan, D., Bao, X. Effect of Ag⁺ Cations on Nonoxidative Activation of Methane to C₂-Hydrocarbons // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 46. – P. 17866–17871.
61. Yumura, T., Oda, A., Torigoe, H., Itadani, A., Kuroda, Y., Wakasugi, T., Kobayashi, H. Combined Experimental and Computational Approaches To Elucidate the Structures of Silver Clusters Inside the ZSM-5 Cavity // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – № 41. – P. 23874–23887.
62. Heemsoth, J., Tegeler, E., Roessner, F., Hagen, A. Generation of Active Sites for Ethane Aromatization in ZSM-5 Zeolites by a Solid-State Reaction of Zinc Metal with Bronsted Acid Sites of the Zeolite // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – Vol. 46. – № 2-3. – P. 185–190.

63. Kazansky, V., Serykh, A. A New Charge Alternating Model of Localization of Bivalent Cations in High Silica Zeolites with Distantly Placed Aluminum Atoms in the Framework // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – Vol. 70. – № 1–3. – P. 151–154.
64. Kazansky, V.B., Subbotina, I.R., Rane, N., van Santen, R.A., Hensen, E.J.M. On Two Alternative Mechanisms of Ethane Activation over ZSM-5 Zeolite Modified by Zn^{2+} and Ga^{1+} Cations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 7. – № 16. – P. 3088–3092.
65. Yashnik, S.A., Salnikov, A.V., Vasenin, N.T., Anufrienko, V.F., Ismagilov, Z.R. Regulation of the Copper-Oxide Cluster Structure and DeNO_x Activity of Cu-ZSM-5 Catalysts by Variation of OH/Cu²⁺ // *Catalysis Today*. – 2012. – Vol. 197. – № 1. – P. 214–227.
66. Yashnik, S., Ismagilov, Z. Cu-Substituted ZSM-5 Catalyst: Controlling of DeNO_x Reactivity via Ion-Exchange Mode with Copper–Ammonia Solution // *Applied Catalysis B-Environmental*. – 2015. – Vol. 170–171. – P. 241–254.
67. Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Arzumanov, S.S., Yashnik, S.A., Kriventsov, V.V., Freude, D., Stepanov, A.G. Effect of Copper State in Cu/H-ZSM-5 on Methane Activation by Brønsted Acid Sites, Studied by ¹H MAS NMR In Situ Monitoring the H/D Hydrogen Exchange of the Alkane with Brønsted Acid Sites // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – № 3. – P. 2182–2193.
68. Corma, A., Iborra, S., *Oligomerization of Alkenes // Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Microporous and Mesoporous Solid Catalysts* – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. – P. 125–140.
69. Hawkins, A.P., Zachariou, A., Parker, S.F., Collier, P., Howe, R.F., Lennon, D. Studies of Propene Conversion Over H-ZSM-5 Demonstrate the Importance of Propene as an Intermediate in Methanol-to-Hydrocarbons Chemistry // *Catalysis Science & Technology*. – 2021. – Vol. 11. – № 8. – P. 2924–2938.
70. Vedin, J.C., Dejaifve, P., Garbowski, E.D., Derouane, E.G., *Aromatics Formation from Methanol and Light Olefins Conversions on H-ZSM-5 Zeolite: Mechanism and Intermediate Species // Studies in Surface Science and Catalysis* – Amsterdam: Elsevier, 1980. – P. 29–37.
71. Kiricsi, I., Förster, H. Chemisorption of Propene on HZSM-5 by Ultraviolet and Infrared Spectroscopy // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1988. – Vol. 84. – № 2. – P. 491–499.
72. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Arzumanov, S.S., Ernst, H., Freude, D. n-Butene Conversion on H-Ferrierite Studied by ¹³C MAS NMR // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 211. – № 1. – P. 165–172.
73. Svelle, S., Kolboe, S., Swang, O. Theoretical Investigation of the Dimerization of Linear Alkenes Catalyzed by Acidic Zeolites // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 9. – P. 2953–2962.
74. Kazansky, V.B. Adsorbed Carbocations as Transition States in Heterogeneous Acid Catalyzed Transformations of Hydrocarbons // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 51. – № 3. – P. 419–434.

75. Boronat, M., Corma, A. Are Carbenium and Carbonium Ions Reaction Intermediates in Zeolite-Catalyzed Reactions? // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 336. – № 1. – P. 2–10.
76. Ren, Q., Rybicki, M., Sauer, J. Interaction of C₃–C₅ Alkenes with Zeolitic Brønsted Sites: π -Complexes, Alkoxides, and Carbenium Ions in H-FER // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – № 18. – P. 10067–10078.
77. Cnudde, P., De Wispelaere, K., Van der Mynsbrugge, J., Waroquier, M., Van Speybroeck, V. Effect of Temperature and Branching on the Nature and Stability of Alkene Cracking Intermediates in H-ZSM-5 // *Journal of Catalysis*. – 2017. – Vol. 345. – P. 53–69.
78. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Mechanisms of Light Alkene Oligomerization on Metal-Modified Zeolites // *ACS Catalysis*. – 2024. – Vol. 14. – № 7. – P. 4984–4998.
79. Lazo, N.D., Richardson, B.R., Schettler, P.D., White, J.L., Munson, E.J., Haw, J.F. In Situ Variable-Temperature ¹³C MAS NMR-Study of the Reactions of Isobutylene in Zeolites HY and HZSM-5 // *Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95. – № 23. – P. 9420–9425.
80. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Romannikov, V.N., Sidelnikov, V.N., Paukshtis, E.A. The Nature, Structure, and Composition of Adsorbed Hydrocarbon Products of Ambient Temperature Oligomerization of Ethylene on Acidic Zeolite H-ZSM-5 // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 178. – № 2. – P. 466–477.
81. Olah, G.A., Donovan, D.J. ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Alkyl Cations. The Constancy of ¹³C Nuclear Magnetic Resonance methyl Substituent Effects and Their Application in the Study of Equilibrating Carbocations and the Mechanism of Some Rearrangements // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – Vol. 99. – № 15. – P. 5026–5039.
82. Chen, W., Yi, X., Liu, Z., Tang, X., Zheng, A. Carbocation Chemistry Confined in Zeolites: Spectroscopic and Theoretical Characterizations // *Chemical Society Reviews*. – 2022. – Vol. 51. – № 11. – P. 4337–4385.
83. Maslowsky, E., Alkyl, Alkylidyne, and Alkylidene Complexes with Other Functional Groups // *Vibrational Spectra of Organometallics* – Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2018. – P. 69–214.
84. Kondo, J.N., Ishikawa, H., Yoda, E., Wakabayashi, F., Domen, K. Structure of Dimerized Alkoxy Species of 2-Methylpropene on Zeolites and Silica–Alumina Studied by FT-IR // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103. – № 40. – P. 8538–8543.
85. Olah, G.A., DeMember, J.R., Commeyras, A., Bribes, J.L. Stable Carbonium Ions. LXXXV. Laser Raman and Infrared Spectroscopic Study of Alkylcarbonium Ions // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – Vol. 93. – № 2. – P. 459–463.
86. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. – New York: Academic Press, 1990. – 547 p.

87. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V. Interaction of Acetonitrile With Olefins and Alcohols in Zeolite H-ZSM-5. In Situ Solid-State NMR Characterization of the Reaction Products // *Chemistry - A European Journal*. – 1997. – Vol. 3. – № 1. – P. 47–56.
88. Dai, W.L., Wang, C.M., Yi, X.F., Zheng, A.M., Li, L.D., Wu, G.J., Guan, N.J., Xie, Z.K., Dyballa, M., Hunger, M. Identification of tert-Butyl Cations in Zeolite H-ZSM-5: Evidence from NMR Spectroscopy and DFT Calculations // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 30. – P. 8783–8786.
89. Ipatieff, V.N., Pines, H. Conjoint Polymerization - the Influence of Temperature, Concentration and Quantity of Sulfuric Acid on Polymerization of Olefins // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1936. – Vol. 01. – № 5. – P. 464–489.
90. Pines, H. *Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*. – New York: Academic Press, 1981. – 305 p.
91. Deno, N.C., Boyd, D.B., Hodge, J.D., Pittman, C.U., Turner, J.O. Carbonium Ions. XVI. The Fate of the t-Butyl Cation in 96% H₂SO₄ // *Journal of the American Chemical Society*. – 1964. – Vol. 86. – № 9. – P. 1745–1748.
92. Fu, J., Ding, C. Study on Alkylation of Benzene with Propylene over MCM-22 Zeolite Catalyst by in Situ IR // *Catalysis Communications*. – 2005. – Vol. 6. – № 12. – P. 770–776.
93. Auerbach, S.M., Jentoft, F.C., Hernandez, E.D., Manookian, B. Shape-Selective Synthesis of Alkylcyclopentenyl Cations in Zeolites and Spectroscopic Distinction of Constitutional Isomers // *ACS Catalysis*. – 2021. – Vol. 11. – № 21. – P. 12893–12914.
94. Benaliouche, F., Boucheffa, Y., Thibault-Starzyk, F. In Situ FTIR Studies of Propene Adsorption over Ag- and Cu-Exchanged Y Zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 147. – № 1. – P. 10–16.
95. Kukulska-Zajac, E., Datka, J. The IR Studies of the Interaction of Organic Molecules with Ag⁺ Ions in Zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 109. – № 1. – P. 49–57.
96. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propylene Transformation on Zn-Modified Zeolite: Is There Any Difference in the Effect of Zn²⁺ Cations or ZnO Species on the Reaction Occurrence? // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 45. – P. 27573–27583.
97. Silvi, B., Labarbe, P., Perchard, J.P. Spectres de Vibration et Coordonnées Normales de Quatre Espèces Isotopiques de Propène // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1973. – Vol. 29. – № 2. – P. 263–276.
98. Gautam, S., Tripathi, A.K., Kamble, V.S., Mitra, S., Mukhopadhyay, R. Diffusion of Propylene Adsorbed in Na-Y and Na-ZSM5 Zeolites: Neutron Scattering and FTIR Studies // *Pramana*. – 2008. – Vol. 71. – № 5. – P. 1153–1157.

99. Pietrzyk, P., Dujardin, C., Góra-Marek, K., Granger, P., Sojka, Z. Spectroscopic IR, EPR, and Operando DRIFT Insights into Surface Reaction Pathways of Selective Reduction of NO by Propene over the Co-BEA Zeolite // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14. – № 7. – P. 2203–2215.
100. Gabrienko, A.A., Kvasova, E.S., Kolokolov, D.I., Gorbunov, D.E., Nizovtsev, A.S., Lashchinskaya, Z.N., Stepanov, A.G. Understanding Alkene Interaction with Metal-Modified Zeolites: Thermodynamics and Mechanism of Bonding in the π -Complex // *Inorganic Chemistry*. – 2024. – Vol. 63. – № 11. – P. 5083–5097.
101. Breitmaier, E., Voelter, W. Carbon-13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Applications in Organic and Biochemistry. – New York: VCH, 1990. – 515 p.
102. Efremov, A.A., Pankratiev, Y.D., Davydov, A.A., Boreskov, G.K. Heats of Formation of π -Complexes of Ethylene, Propylene and Carbonyl Complexes with Ti, Co, Ni, Zn, Ag and Cu Cations on Oxide Catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1982. – Vol. 20. – № 1. – P. 87–91.
103. Davydov, A.A. The Nature of Surface Sites of Oxide and Their Role in the Formation of Olefin Complexes // *Materials Chemistry and Physics*. – 1985. – Vol. 13. – № 3. – P. 243–260.
104. Cossee, P. Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α -Olefins with Ziegler-Natta Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1964. – Vol. 3. – № 1. – P. 80–88.
105. Brogaard, R.Y., Olsbye, U. Ethene Oligomerization in Ni-Containing Zeolites: Theoretical Discrimination of Reaction Mechanisms // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – № 2. – P. 1205–1214.
106. Olivier-Bourbigou, H., Breuil, P.A.R., Magna, L., Michel, T., Espada Pastor, M.F., Delcroix, D. Nickel Catalyzed Olefin Oligomerization and Dimerization // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – № 15. – P. 7919–7983.
107. Koninckx, E., Mendes, P.S.F., Thybaut, J.W., Broadbelt, L.J. Ethylene Oligomerization on Nickel Catalysts on a Solid Acid Support: From New Mechanistic Insights to Tunable Bifunctionality // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 624. – P. 118296.
108. Moussa, S., Concepción, P., Arribas, M.A., Martínez, A. Nature of Active Nickel Sites and Initiation Mechanism for Ethylene Oligomerization on Heterogeneous Ni-beta Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – № 5. – P. 3903–3912.
109. LiBretto, N.J., Xu, Y., Quigley, A., Edwards, E., Nargund, R., Vega-Vila, J.C., Caulkins, R., Saxena, A., Gounder, R., Greeley, J., Zhang, G., Miller, J.T. Olefin Oligomerization by Main Group Ga^{3+} and Zn^{2+} Single Site Catalysts on SiO_2 // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 2322.
110. Pidko, E.A., Hensen, E.J.M., van Santen, R.A. Anionic Oligomerization of Ethylene over Ga/ZSM-5 Zeolite: A Theoretical Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – № 49. – P. 19604–19611.

111. Huang, M., Kaliaguine, S. Propene Aromatization Over Alkali-Exchanged ZSM-5 Zeolites // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1993. – Vol. 81. – № 1. – P. 37–49.
112. Ivanova, I.I., Kolyagin, Y.G., Ordonsky, V.V., Asachenko, E.V., Pasyukova, E.M., Pirogov, Y.A. Surface Species Formed During Propane Aromatization over Zn/MFI Catalyst as Determined by In Situ Spectroscopic Techniques // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – Vol. 305. – № 1–2. – P. 47–53.
113. Benn, R., Grondey, H., Lehmkuhl, H., Nehl, H., Angermund, K., Kruger, C. High-Resolution CP-MAS ^{13}C -NMR Spectra of Allylzinc Compounds – Structural Similarities and Differences in the Solid State and Solution // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1987. – Vol. 26. – P. 1279–1280.
114. Petit, J., Magna, L., Mézailles, N. Alkene Oligomerization via Metallacycles: Recent Advances and Mechanistic Insights // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 450. – P. 214227.
115. Bonnin, A., Comparot, J.D., Pouilloux, Y., Coupard, V., Uzio, D., Pinard, L. Mechanisms of Aromatization of Dilute Ethylene on HZSM-5 and on Zn/HZSM-5 Catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 611. – P. 117974.
116. Guisnet, M., Lukyanov, D. Aromatization of Short Chain Alkanes on Ga MFI Catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1994. – Vol. 90. – P. 367–378.
117. Choudhary, V.R., Panjala, D., Banerjee, S. Aromatization of Propene and n-Butene over H-Galloaluminosilicate (ZSM-5 type) Zeolite // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 231. – № 1. – P. 243–251.
118. Ng, F.T.T., Creaser, D.C. Ethylene Dimerization Over Modified Nickel Exchanged Y-Zeolite // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – Vol. 119. – № 2. – P. 327–339.
119. Duer, M.J., *Essential Techniques for Spin- $\frac{1}{2}$ Nuclei* // *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications* – Oxford: Blackwell Science Ltd, 2001. – P. 73–110.
120. Hunger, M., *Solid-State NMR Spectroscopy* // *Zeolite Characterization and Catalysis* – Dordrecht: Springer, 2009. – P. 65–105.
121. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Arzumanov, S.S., Wang, W., Hunger, M., Freude, D. n-Butane Conversion on Sulfated Zirconia: In Situ ^{13}C MAS NMR Monitoring of the Kinetics of the ^{13}C -Label Scrambling and Isomerization // *Catalysis Letters*. – 2005. – Vol. 101. – № 3-4. – P. 181–185.
122. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Disproportionation on ZnO // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – Vol. 552. – P. 88–91.
123. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Solid-State NMR Characterization of the Structure of Intermediates Formed from Olefins on Metal Oxides (Al_2O_3 and Ga_2O_3) // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – № 40. – P. 21430–21438.
124. Busca, G. The Use of Vibrational Spectroscopies in Studies of Heterogeneous Catalysis by Metal Oxides: an Introduction // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 27. – № 3. – P. 323–352.

125. Мальцев, А.А. Молекулярная спектроскопия. – Москва: Издательство Московского университета, 1980. – 272 с.
126. Busca, G., Finocchio, E., Lorenzelli, V., Trombetta, M., Rossini, S.A. IR Study of Alkene Allylic Activation on Magnesium Ferrite and Alumina Catalysts // *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*. – 1996. – Vol. 92. – № 23. – P. 4687–4693.
127. Ryczkowski, J. IR Spectroscopy in Catalysis // *Catalysis Today*. – 2001. – Vol. 68. – № 4. – P. 263–381.
128. Bordiga, S., Lamberti, C., Bonino, F., Travert, A., Thibault-Starzyk, F. Probing Zeolites by Vibrational Spectroscopies // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – № 20. – P. 7262–7341.
129. Jentoft, F.C., Kröhnert, J., Subbotina, I.R., Kazansky, V.B. Quantitative Analysis of IR Intensities of Alkanes Adsorbed on Solid Acid Catalysts // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – № 11. – P. 5873–5881.
130. Schmidt, W., Toktarev, A., Schueth, F., Ione, K.G., Unger, K. The Influence of Different Silica Sources on the Crystallization Kinetics of Zeolite Beta // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – Vol. 135. – P. 190.
131. Gabrienko, A.A., Danilova, I.G., Arzumanov, S.S., Pirutko, L.V., Freude, D., Stepanov, A.G. Direct Measurement of Zeolite Brønsted Acidity by FTIR Spectroscopy: Solid-State ^1H MAS NMR Approach for Reliable Determination of the Integrated Molar Absorption Coefficients // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 44. – P. 25386–25395.
132. Engelhardt, G., Michel, D. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. – Chichester: John Wiley & Sons, 1987. – 150 p.
133. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propane Activation on Zn-modified Zeolite. The Effect of the Nature of Zn-species on the Mechanism of H/D Hydrogen Exchange of the Alkane with Brønsted Acid Sites // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 378. – P. 341–352.
134. Tamiyakul, S., Ubolcharoen, W., Tungasmita, D.N., Jongpatiwut, S. Conversion of Glycerol to Aromatic Hydrocarbons over Zn-promoted HZSM-5 Catalysts // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 256. – P. 325–335.
135. Gong, T., Qin, L.J., Lu, J., Feng, H. ZnO Modified ZSM-5 and Y Zeolites Fabricated by Atomic Layer Deposition for Propane Conversion // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – № 1. – P. 601–614.
136. Gabrienko, A.A., Yashnik, S.A., Kolganov, A.A., Sheveleva, A.M., Arzumanov, S.S., Fedin, M.V., Tuna, F., Stepanov, A.G. Methane Activation on H-ZSM-5 Zeolite with Low Copper Loading. The Nature of Active Sites and Intermediates Identified with the Combination of Spectroscopic Methods // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 3. – P. 2037–2050.

137. Grundner, S., Markovits, M.A.C., Li, G., Tromp, M., Pidko, E.A., Hensen, E.J.M., Jentys, A., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A. Single-Site Trinuclear Copper Oxygen Clusters in Mordenite for Selective Conversion of Methane to Methanol // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – P. 7546.
138. Kaushik, V.K. XPS Core Level Spectra and Auger Parameters for Some Silver Compounds // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1991. – Vol. 56. – № 3. – P. 273–277.
139. Bera, S., Gangopadhyay, P., Nair, K.G.M., Panigrahi, B.K., Narasimhan, S.V. Electron Spectroscopic Analysis of Silver Nanoparticles in a Soda-Glass Matrix // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2006. – Vol. 152. – № 1. – P. 91–95.
140. Aspromonte, S.G., Mizrahi, M.D., Schneeberger, F.A., López, J.M.R., Boix, A.V. Study of the Nature and Location of Silver in Ag-Exchanged Mordenite Catalysts. Characterization by Spectroscopic Techniques // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – № 48. – P. 25433–25442.
141. Ferraria, A.M., Carapeto, A.P., Botelho do Rego, A.M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Silver Salts Revisited // *Vacuum*. – 2012. – Vol. 86. – № 12. – P. 1988–1991.
142. Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2002. – Vol. 40. – № 1. – P. 70–76.
143. Baerlocher, C., McCusker, L.B. Database of Zeolite Structures [Электронный ресурс] – URL: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
144. Knott, B.C., Nimlos, C.T., Robichaud, D.J., Nimlos, M.R., Kim, S., Gounder, R. Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – P. 770–784.
145. Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., Riplinger, C. The ORCA Quantum Chemistry Program Package // *Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 152. – № 22. – P. 224108.
146. Neese, F. The ORCA Program System // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 73–78.
147. Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98. – № 7. – P. 5648–5652.
148. Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – Vol. 32. – № 7. – P. 1456–1465.
149. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132. – № 15. – P. 154104.

150. Hehre, W.J., Ditchfield, R., Pople, J.A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // *The Journal of Chemical Physics*. – 1972. – Vol. 56. – P. 2257–2261.
151. Francel, M.M., Pietro, W.J., Hehre, W.J., Binkley, J.S., Gordon, M.S., DeFrees, D.J., Pople, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements // *The Journal of Chemical Physics*. – 1982. – Vol. 77. – P. 3654–3665.
152. Rassolov, V.A., Pople, J.A., Ratner, M.A., Windus, T.L. 6-31G* Basis Set for Atoms K Through Zn // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 109. – № 4. – P. 1223–1229.
153. Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 8. – № 9. – P. 1057–1065.
154. Weigend, F., Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 7. – № 18. – P. 3297–3305.
155. Szécsényi, Á., Li, G., Gascon, J., Pidko, E.A. Mechanistic Complexity of Methane Oxidation with H₂O₂ by Single-Site Fe/ZSM-5 Catalyst // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – № 9. – P. 7961–7972.
156. Szecsényi, A., Khramenkova, E., Chernyshov, I.Y., Li, G.N., Gascon, J., Pidko, E.A. Breaking Linear Scaling Relationships With Secondary Interactions in Confined Space: A Case Study of Methane Oxidation by Fe/ZSM-5 Zeolite // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – № 10. – P. 9276–9284.
157. van den Berg, J.P., Wolthuizen, J.P., Clague, A.D.H., Hays, G.R., Huis, R., van Hooff, J.H.C. Low-Temperature Oligomerization of Small Olefins on Zeolite H-ZSM-5. An Investigation with High-Resolution Solid-State ¹³C-NMR // *Journal of Catalysis*. – 1983. – Vol. 80. – № 1. – P. 130–138.
158. Ghosh, A.K., Kydd, R.A. A Fourier-Transform Infrared Spectral Study of Propene Reactions on Acidic Zeolites // *Journal of Catalysis*. – 1986. – Vol. 100. – P. 185–195.
159. Couperus, P.A., Clague, A.D.H., van Dongen, J.P.C.M. ¹³C Chemical Shifts of Some Model Olefins // *Organic Magnetic Resonance*. – 1976. – Vol. 8. – № 8. – P. 426–431.
160. Cannon, C.G., Sutherland, G.B.B.M. The Infra-Red Absorption Spectra of Some Aromatic Compounds // *Spectrochimica Acta*. – 1951. – Vol. 4. – № 5. – P. 373–395.
161. Prabhu, T., Periandy, S., Mohan, S. Spectroscopic (FTIR and FT Raman) Analysis and Vibrational Study on 2,3-Dimethyl Naphthalene Using Ab-Initio HF and DFT Calculations // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2011. – Vol. 78. – № 2. – P. 566–574.
162. Clague, A.D.H., Maxwell, I.E., Van Dongen, J.P.C.M., Binsma, J. ¹³C NMR Study of Propene As Gas and in the Adsorbed State on Alkali Metal-Exchanged Zeolites // *Applications of Surface Science*. – 1978. – Vol. 1. – № 2. – P. 288–299.

163. Kukulska-Zajac, E., Kumar, N., Salmi, T., Murzin, D.Y., Datka, J. The Interaction of Butenes With Cu^+ Ions in CuMCM-41 Studied by IR Spectroscopy // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 100. – № 3. – P. 407–412.
164. Uzunova, E.L., Mikosch, H. Adsorption and Activation of Ethene in Transition Metal Exchanged Zeolite Clinoptilolite: a Density Functional Study // *ACS Catalysis*. – 2013. – Vol. 3. – № 12. – P. 2759–2767.
165. Luzgin, M.V., Stepanov, A.G., Sassi, A., Sommer, J. Formation of Carboxylic Acids from Small Alkanes in Zeolite H-ZSM-5 // *Chemistry - A European Journal*. – 2000. – Vol. 6. – № 13. – P. 2368–2376.
166. Bosacek, V. Formation of Surface-Bonded Methoxy Groups in the Sorption of Methanol and Methyl Iodide on Zeolite Studied by ^{13}C MAS NMR Spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97. – № 41. – P. 10732-10737.
167. Narsimhan, K., Michaelis, V.K., Mathies, G., Gunther, W.R., Griffin, R.G., Roman-Leshkov, Y. Methane to Acetic Acid over Cu-Exchanged Zeolites: Mechanistic Insights from a Site-Specific Carbonylation Reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – № 5. – P. 1825–1832.
168. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Yashnik, S.A., Pidko, E.A., Stepanov, A.G. Nature of the Surface Intermediates Formed from Methane on Cu-ZSM-5 Zeolite: A Combined Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Density Functional Theory Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – № 11. – P. 6242–6252.
169. Bartholomew, E.R., Bertz, S.H., Cope, S., Murphy, M., Ogle, C.A. Preparation of σ - and π -Allylcopper(III) Intermediates in $\text{S}_{\text{N}}2$ and $\text{S}_{\text{N}}2'$ Reactions of Organocuprate(I) Reagents with Allylic Substrates // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 34. – P. 11244–11245.
170. Sourisseau, C., Pasquier, B. Spectres de Vibration et Structures de Composés Allyliques du Sodium, du Lithium et du Magnésium. Application à l'Etude de l'Allyllithium et du Chlorure d'Allylmagnésium en Solution // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1975. – Vol. 31. – № 4. – P. 287–302.
171. Hoffmann, E.G., Nehl, H., Lehmkuhl, H., Seevogel, K., Stempfle, W. Investigation of the Dynamic Structural Behavior of 2-Alkenylzinc Compounds // *Chemische Berichte-Recueil*. – 1984. – Vol. 117. – № 4. – P. 1364–1377.
172. Shobatake, K., Nakamoto, K. Metal Isotope Effect on Metal-Ligand Vibrations. III. π -Allyl Complexes of Palladium(II) // *Journal of the American Chemical Society*. – 1970. – Vol. 92. – № 11. – P. 3339–3342.
173. Busca, G. FT-IR Study of the Surface of Copper Oxide // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1987. – Vol. 43. – № 2. – P. 225–236.

174. Datka, J., Kozyra, P., Kukulska-Zajac, E., Kobyzewa, W. The Activation of CO Bond in Acetone by Cu^+ Cations in Zeolites: IR Studies and Quantum Chemical DFT Calculations // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 101. – № 2. – P. 117–122.
175. Palagin, D., Sushkevich, V.L., Knorpp, A.J., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J.A. Mapping Vibrational Spectra to the Structures of Copper Species in Zeolites Based on Calculated Stretching Frequencies of Adsorbed Nitrogen and Carbon Monoxides // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – № 22. – P. 12094–12106.
176. Spoto, G., Zecchina, A., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Martra, G., Leofanti, G., Petrini, G. Cu(I)-ZSM-5 Zeolites Prepared by Reaction of H-ZSM-5 with Gaseous CuCl: Spectroscopic Characterization and Reactivity Towards Carbon Monoxide and Nitric Oxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1994. – Vol. 3. – № 2. – P. 151–172.
177. Förster, H., Witten, U. Spectroscopic Investigations on Sorption and Oxidation of Carbon Monoxide in Transition Metal Ion-Exchange Zeolites A: Studies on Cobalt, Nickel and Copper Forms // *Zeolites*. – 1987. – Vol. 7. – № 6. – P. 517–521.
178. Kukulska-Zajac, E., Kozyra, P., Datka, J. The Interaction of Benzene With Cu^+ Sites in Zeolites: IR Studies and DFT Quantum Chemical Calculations // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 307. – № 1. – P. 46–50.
179. Serra, R.M., Miró, E.E., Boix, A.V. FTIR Study of Toluene Adsorption on Cs-Exchanged Mordenites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – Vol. 127. – № 3. – P. 182–189.
180. Adams, C.R., Jennings, T.J. Investigation of the Mechanism of Catalytic Oxidation of Propylene to Acrolein and Acrylonitrile // *Journal of Catalysis*. – 1963. – Vol. 2. – № 1. – P. 63–68.
181. Guo, L.-L., Yu, J., Wang, W.-W., Liu, J.-X., Guo, H.-C., Ma, C., Jia, C.-J., Chen, J.-X., Si, R. Small-Sized Cuprous Oxide Species on Silica Boost Acrolein Formation via Selective Oxidation of Propylene // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 42. – № 2. – P. 310–319.
182. Walker, G.E., Kronja, O., Saunders, M. Isotopic Scrambling in Di- ^{13}C -Labeled 2-Butyl Cation: Evidence for a Protonated Cyclopropane Intermediate // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – Vol. 69. – № 10. – P. 3598–3601.
183. Reisinger, A., Trapp, N., Knapp, C., Himmel, D., Breher, F., Rügger, H., Krossing, I. Silver–Ethene Complexes $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_n][\text{Al}(\text{ORF})_4]$ with $n=1, 2, 3$ (RF=Fluorine-Substituted Group) // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – № 37. – P. 9505–9520.
184. O'Brien, D.H., Hart, A.J., Russell, C.R. Carbon-13 Magnetic Resonance of Allyl, Pentadienyl, and Arylmethyl Carbanions. Empirical Calculation of π -Electron Densities // *Journal of the American Chemical Society*. – 1975. – Vol. 97. – № 15. – P. 4410–4412.
185. Mann, B.E., ^{13}C NMR Chemical Shifts and Coupling Constants of Organometallic Compounds // *Advances in Organometallic Chemistry* – New York: Academic Press, 1974. – P. 135–213.

186. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Luzgin, M.V., Ernst, H., Freude, D. In Situ Monitoring of n-Butene Conversion on H-Ferrierite by ^1H , ^2H , and ^{13}C MAS NMR: Kinetics of a Double-Bond-Shift Reaction, Hydrogen Exchange, and the ^{13}C -label Scrambling // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol. 229. – № 1. – P. 243–251.
187. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Kolganov, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Which Species, Zn^{2+} Cations or ZnO Clusters, Are More Efficient for Olefin Aromatization? ^{13}C Solid-State NMR Investigation of n-But-1-ene Transformation on Zn-Modified Zeolite // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – № 23. – P. 14224–14233.
188. Powell, D.B., Scott, J.G.V., Sheppard, N. Infrared and Raman Spectra and the $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Stretching Frequencies of Some Silver-Olefin and Platinum-Olefin Complexes // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1972. – Vol. 28. – № 2. – P. 327–335.
189. Howard, J., Kadir, Z.A., Robson, K. Infrared Spectroscopic Studies of Ethylene Adsorbed on Silver A Zeolite // *Zeolites*. – 1983. – Vol. 3. – № 2. – P. 113–117.
190. Maslowsky, E., Allyl and Related Complexes // *Vibrational Spectra of Organometallics* – Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2018. – P. 371–386.
191. Barnes, A.J., Howells, J.D.R. Infra-Red Cryogenic Studies. Part 12. – Alkenes in Argon Matrices // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. – 1973. – Vol. 69. – P. 532–539.
192. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Transformation on Cu-Modified ZSM-5 Zeolite: Aromatization and Oxidation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2023. – Vol. 350. – P. 112448.
193. Fang, G., Bi, X. Silver-Catalysed Reactions of Alkynes: Recent Advances // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – № 22. – P. 8124–8173.
194. Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Beyer, H.K. Redox Behaviour of Transition Metal Ions in Zeolites. Part 6.—Reversibility of the Reduction Reaction in Silver Zeolites // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1977. – Vol. 73. – P. 1755–1762.
195. Ono, Y., Baba, T. Unique Properties of Silver Cations in Solid-Acid Catalysis by Zeolites and Heteropolyacids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 24. – P. 15637–15654.
196. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Prosvirin, I.P., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Effect of Silver Cations on Propene Aromatization on H-ZSM-5 Zeolite Investigated by ^{13}C MAS NMR and FTIR Spectroscopy // *ACS Catalysis*. – 2023. – Vol. 13. – № 15. – P. 10248–10260.
197. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Lashchinskaya, Z.N., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propane Transformation on Zn-Modified Zeolite. Effect of the Nature of Zn Species on

- Alkane Aromatization and Hydrogenolysis // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – № 50. – P. 30473–30485.
198. Bates, R.B., Brenner, S., Cole, C.M., Davidson, E.W., Forsythe, G.D., McCombs, D.A., Roth, A.S. Delocalized Carbanions. Carbon Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Charge Distribution, and Reaction Sites // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95. – № 3. – P. 926–927.
199. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Solid-State NMR Monitoring of a Double Bond Isomerization in Propene on ZnO // *Chemical Physics Letters*. – 2014. – Vol. 607. – P. 21–24.
200. Frash, M.V., van Santen, R.A. Activation of Ethane in Zn-exchanged Zeolites: A Theoretical Study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 2. – № 5. – P. 1085–1089.
201. Olah, G.A., Clifford, P.R., Halpern, Y., Johanson, R.G. Stable Carbocations. CXIX. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Study of the Structure of Allyl Cations // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – Vol. 93. – № 17. – P. 4219–4222.
202. Xu, S., Zheng, A., Wei, Y., Chen, J., Li, J., Chu, Y., Zhang, M., Wang, Q., Zhou, Y., Wang, J., Deng, F., Liu, Z. Direct Observation of Cyclic Carbenium Ions and Their Role in the Catalytic Cycle of the Methanol-to-Olefin Reaction over Chabazite Zeolites // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol. 52. – № 44. – P. 11564–11568.
203. Zhang, W., Zhang, M., Xu, S., Gao, S., Wei, Y., Liu, Z. Methylcyclopentenyl Cations Linking Initial Stage and Highly Efficient Stage in Methanol-to-Hydrocarbon Process // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – № 8. – P. 4510–4516.
204. Jansen, R.H.A.M., Lousberg, R.J.J.C., de Bie, M.J.F. An Additivity Relation for Carbon-13 Chemical Shifts in Substituted Allenes // *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*. – 1981. – Vol. 100. – № 3. – P. 85–94.
205. Busca, G., Ramis, G., Lorenzelli, V. Adsorption and Oligomerization of Isobutene on Oxide Catalyst Surfaces. A Fourier-Transform Infrared Study // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1989. – Vol. 85. – № 1. – P. 137–146.
206. Kondo, J.N., Liqun, S., Wakabayashi, F., Domen, K. IR Study of Adsorption and Reaction of 1-Butene on H-ZSM-5 // *Catalysis Letters*. – 1997. – Vol. 47. – P. 129–133.
207. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Isobutene Transformation to Aromatics on Zn-Modified Zeolite: Particular Effects of Zn²⁺ and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed with Solid-State NMR and FTIR Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – № 28. – P. 15343–15353.
208. Okada, T., Ikushige, T. ¹H-NMR Spectra of Ethylene—Vinyl Acetate Copolymers in the Presence of Shift Reagent // *Polymer Journal*. – 1977. – Vol. 9. – № 2. – P. 121–126.
209. Howard, J., Lux, P.J., Yarwood, J. A Fourier-Transform I.R. Study of Ethene Adsorbed on HZSM-5 Zeolite at Low Temperature (295 K) // *Zeolites*. – 1988. – Vol. 8. – № 5. – P. 427–431.

210. Kondo, J.N., Yoda, E., Hara, M., Wakabayashi, F., Domen, K. Unusual Isomerization Routes of n-Butenes on the Acidic OH(OD) Groups on Ferrierite Zeolite Studied by FT-IR // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2000. – Vol. 130 C. – P. 2933–2938.
211. Ivanov, P., Papp, H. FT-IR Study of the Isomerization of n-Butene over Different Zeolites // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – № 20. – P. 7769–7772.
212. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Pidko, E.A., Stepanov, A.G. Selective Dimerization of Ethene to 2-Butene on Zn²⁺-Modified ZSM-5 Zeolite // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – Vol. 126. – № 15. – P. 6570–6577.

Приложение 1 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5

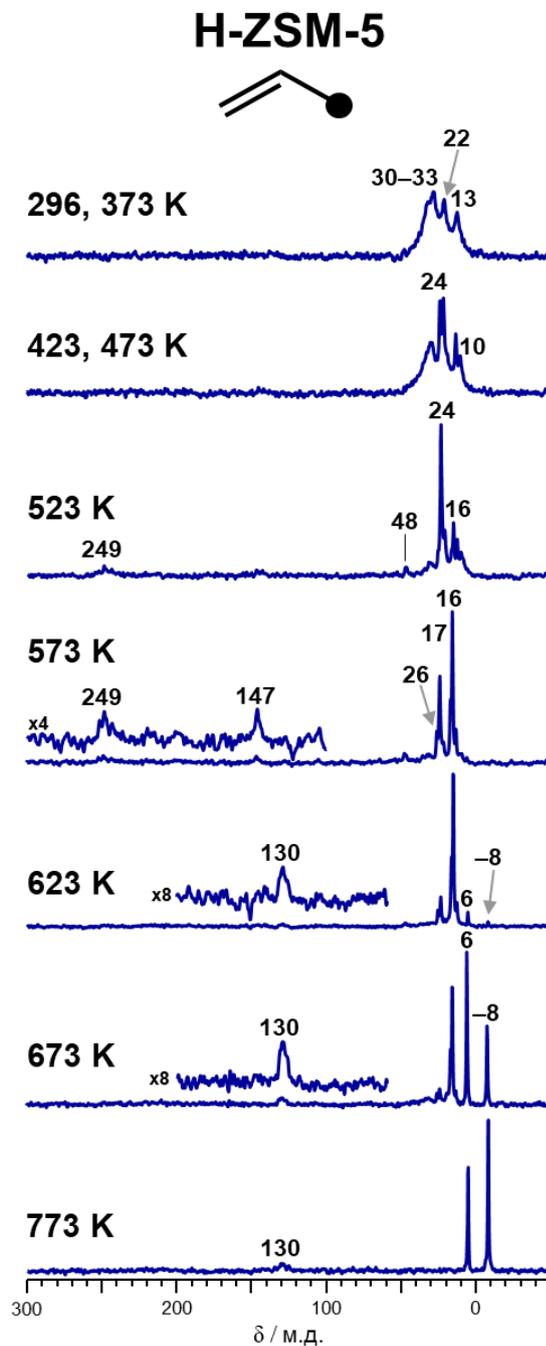


Рисунок П1 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5; образец был последовательно прогрет в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–773 К; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Приложение 2 – ИК-спектры образца H-ZSM-5 с адсорбированным пропиленом

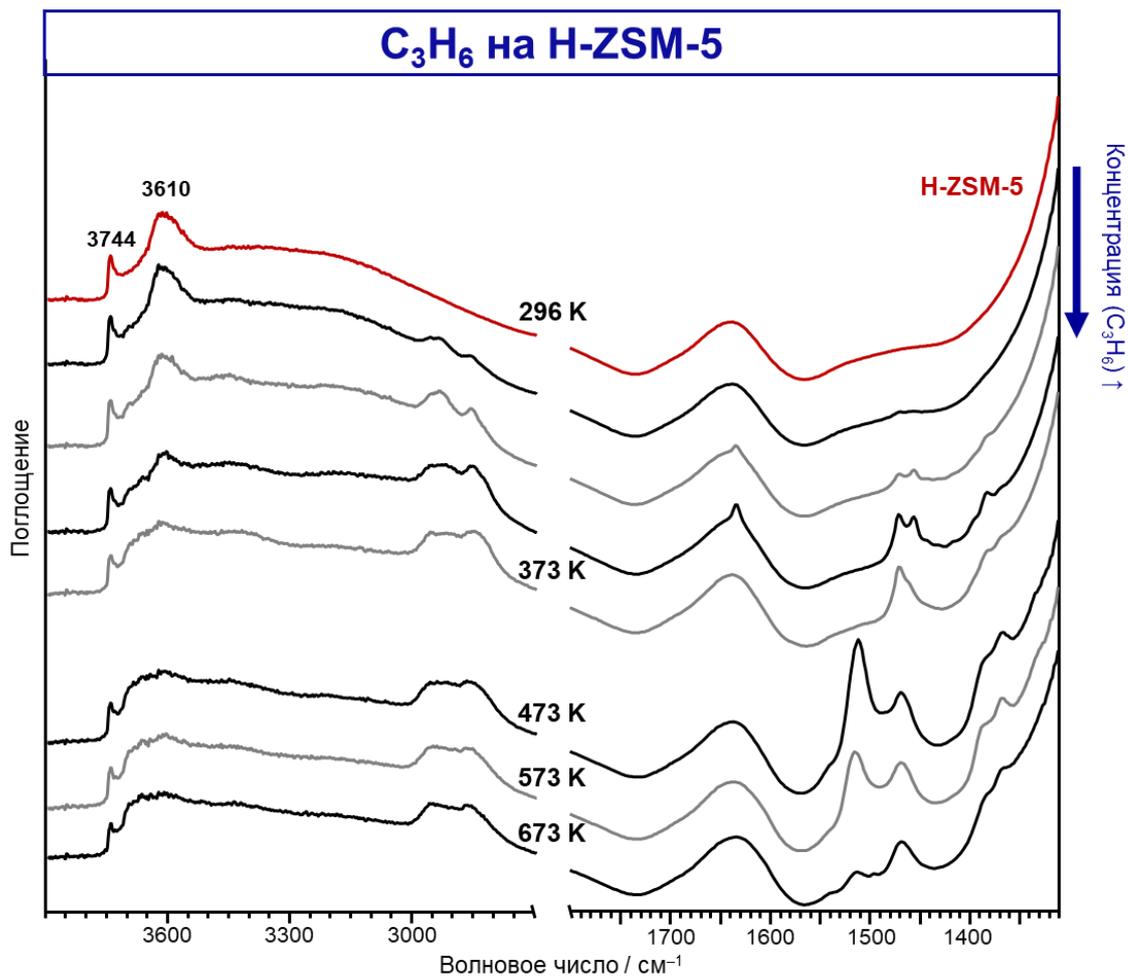


Рисунок П2 – Нормированные ИК-спектры чистого цеолита H-ZSM-5 (красная линия) и образца H-ZSM-5 с адсорбированным пропиленом (черные и серые линии); на образец H-ZSM-5 последовательно адсорбировали несколько доз пропилена до достижения концентрации 100, 330 и 940 мкмоль/г; далее образец был прогрет в режиме ex situ при 296–673 К в течение 5 минут

Приложение 3 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$

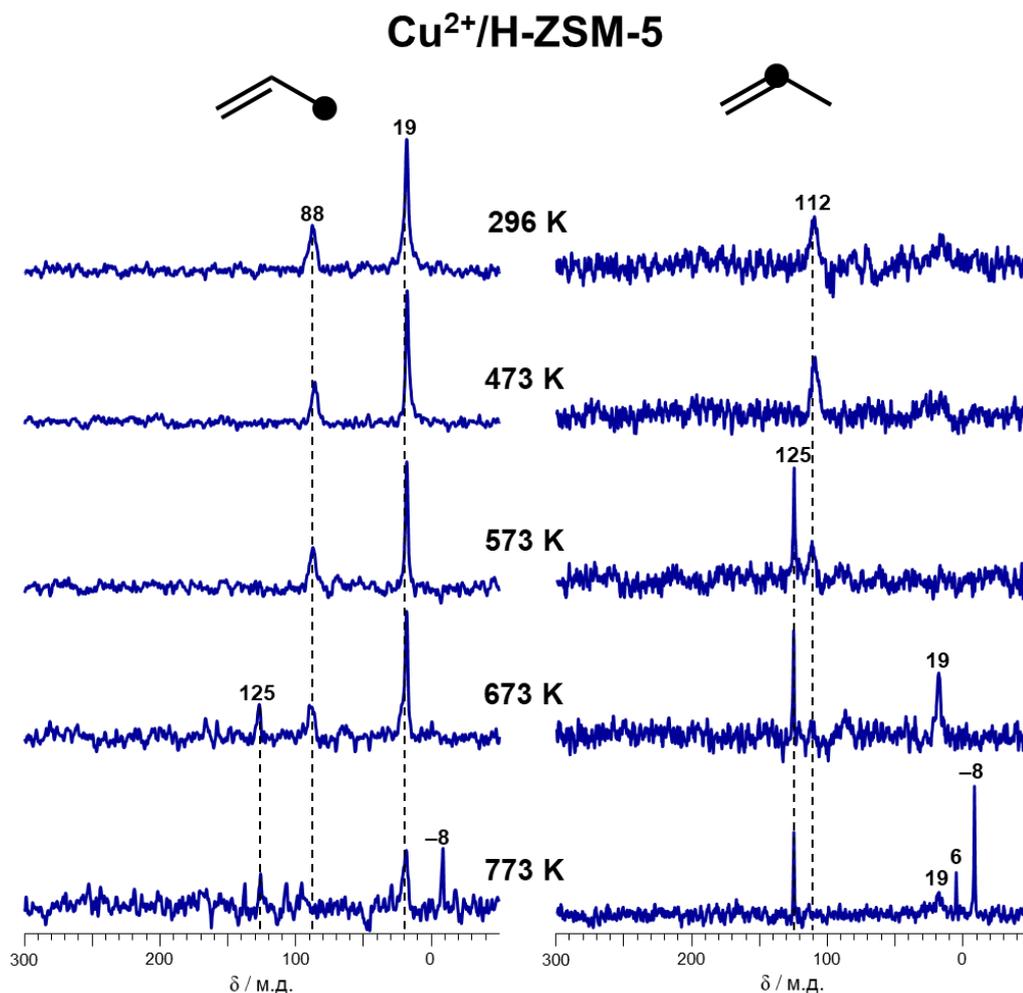


Рисунок ПЗ – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–673 К; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Приложение 4 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит CuO/H-ZSM-5

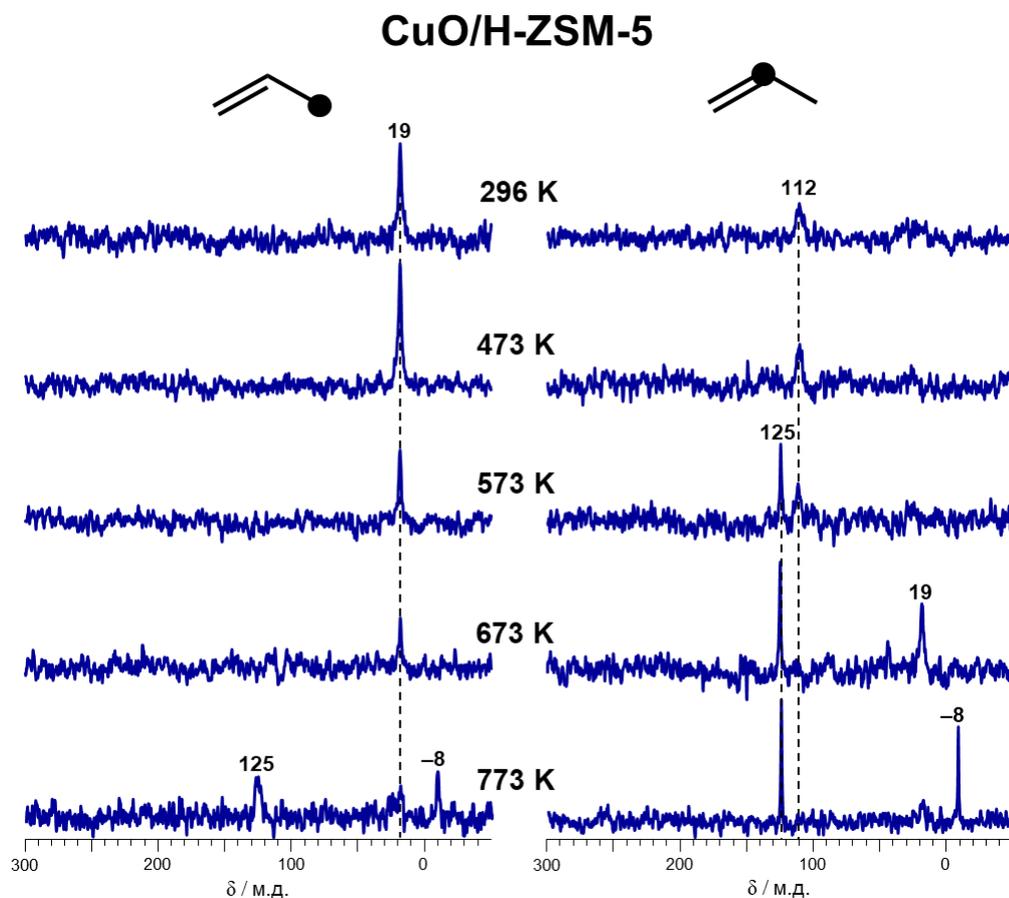


Рисунок П4 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит CuO/H-ZSM-5; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–673 К; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Приложение 5 – ИК-спектры образцов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом

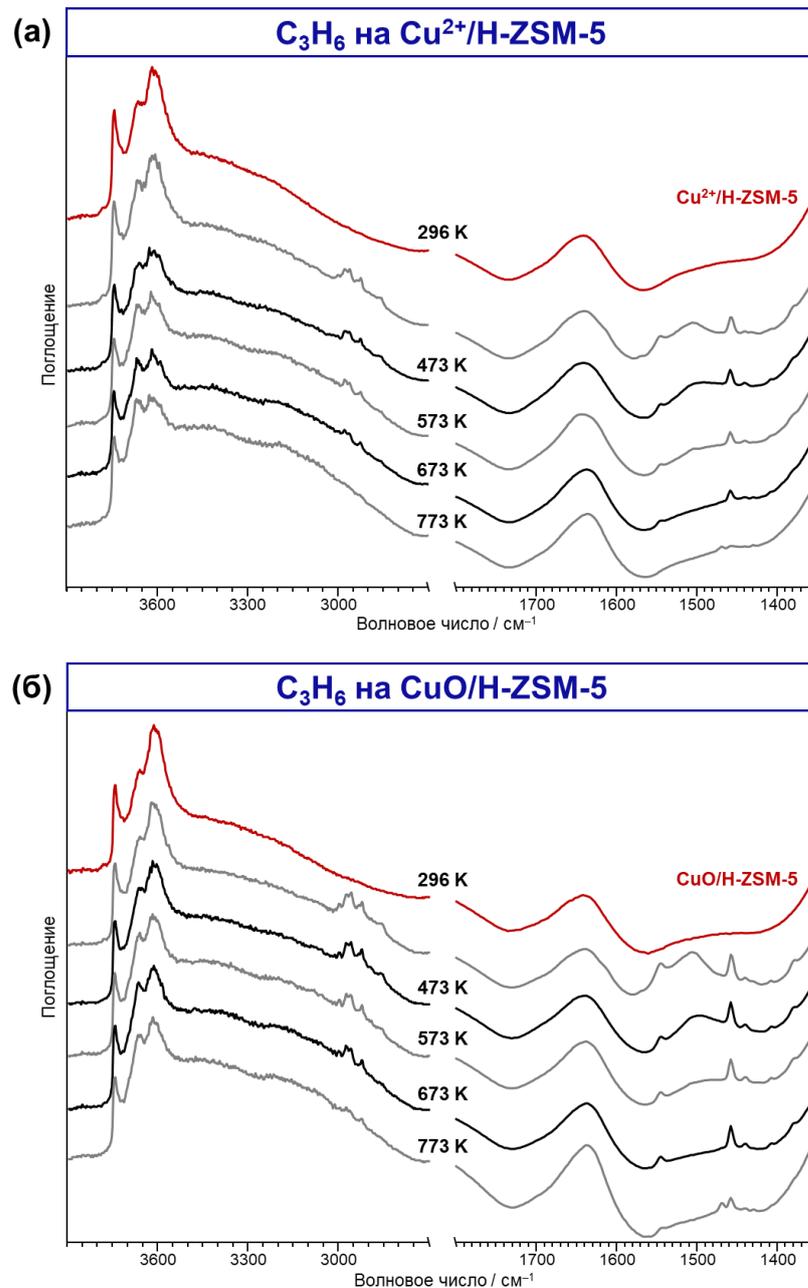


Рисунок П5 – (а): Нормированные ИК-спектры чистого цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{ZSM-5}$ (красная линия) и образца $\text{Cu}^{2+}/\text{ZSM-5}$ с адсорбированным (черные и серые линии); (б): Нормированные ИК-спектры чистого цеолита $\text{CuO}/\text{ZSM-5}$ (красная линия) и образца $\text{CuO}/\text{ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом (черные и серые линии); образцы $\text{Cu}^{2+}/\text{ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{ZSM-5}$ с адсорбированным пропиленом (300 мкмоль/г) был прогреты в режиме *ex situ* при 296–773 К в течение 5 минут

Приложение 6 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит Ag/H-ZSM-5

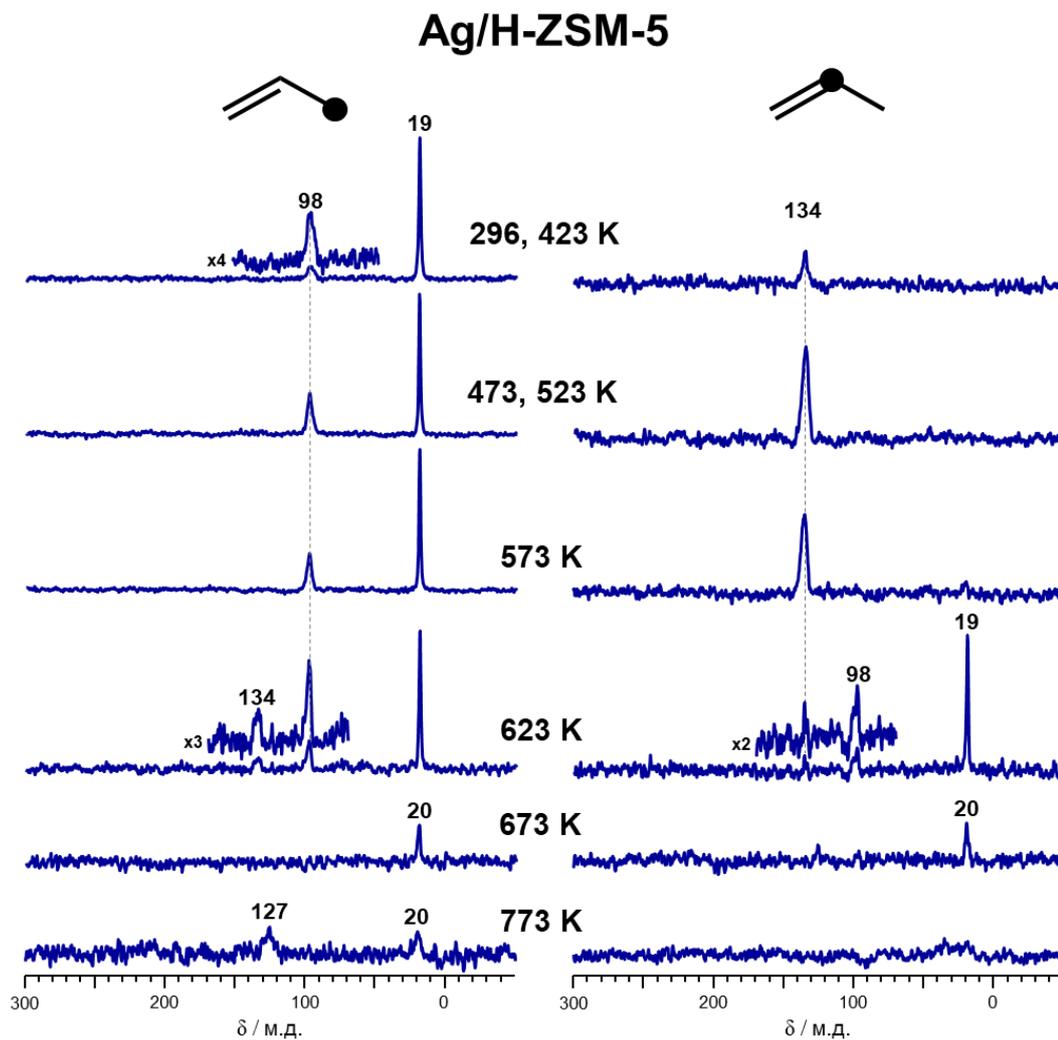


Рисунок П6 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена и (2- ^{13}C)пропилена, адсорбированных на цеолит Ag/H-ZSM-5; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–773 К; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Приложение 7 – Спектры ^1H ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5

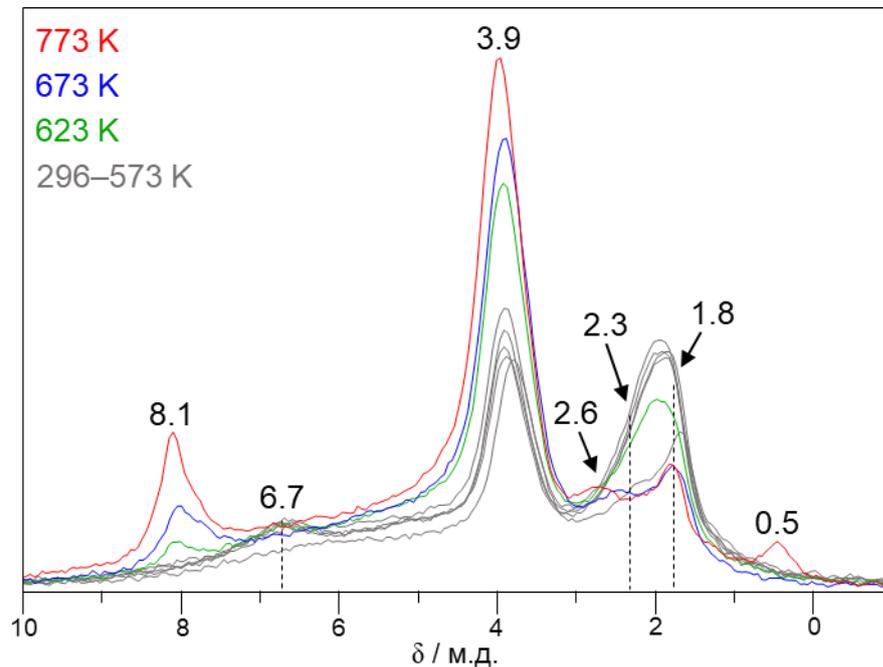


Рисунок П7 – Спектры ^1H ЯМР ВМУ для (3- ^{13}C)пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5 (концентрация пропилена – 300 мкмоль/г); образец был последовательно прогрет в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–573 К (серые линии), 623 К (зеленая линия), 673 К (синяя линия) и 773 К (красная линия)

Сигналы на 1,8 и 3,9 м.д. принадлежат группам SiOH и Si–O(H)–Al цеолита Ag/H-ZSM-5, соответственно. При 296–573 К пропилен и его олигомеры наблюдаются по сигналам на 6,7 и 2,3 м.д. При $T \geq 623$ К интенсивность сигнала от групп Si–O(H)–Al на 3,9 м.д. растет. Параллельно наблюдается образование ароматических углеводородов по сигналам на 8,1 и 2,6 м.д. от фрагментов $-\text{C}(\text{H})=$ и $-\text{CH}_3$, соответственно.

Приложение 8 – ИК-спектры образца Ag/H-ZSM-5 с адсорбированным пропиленом

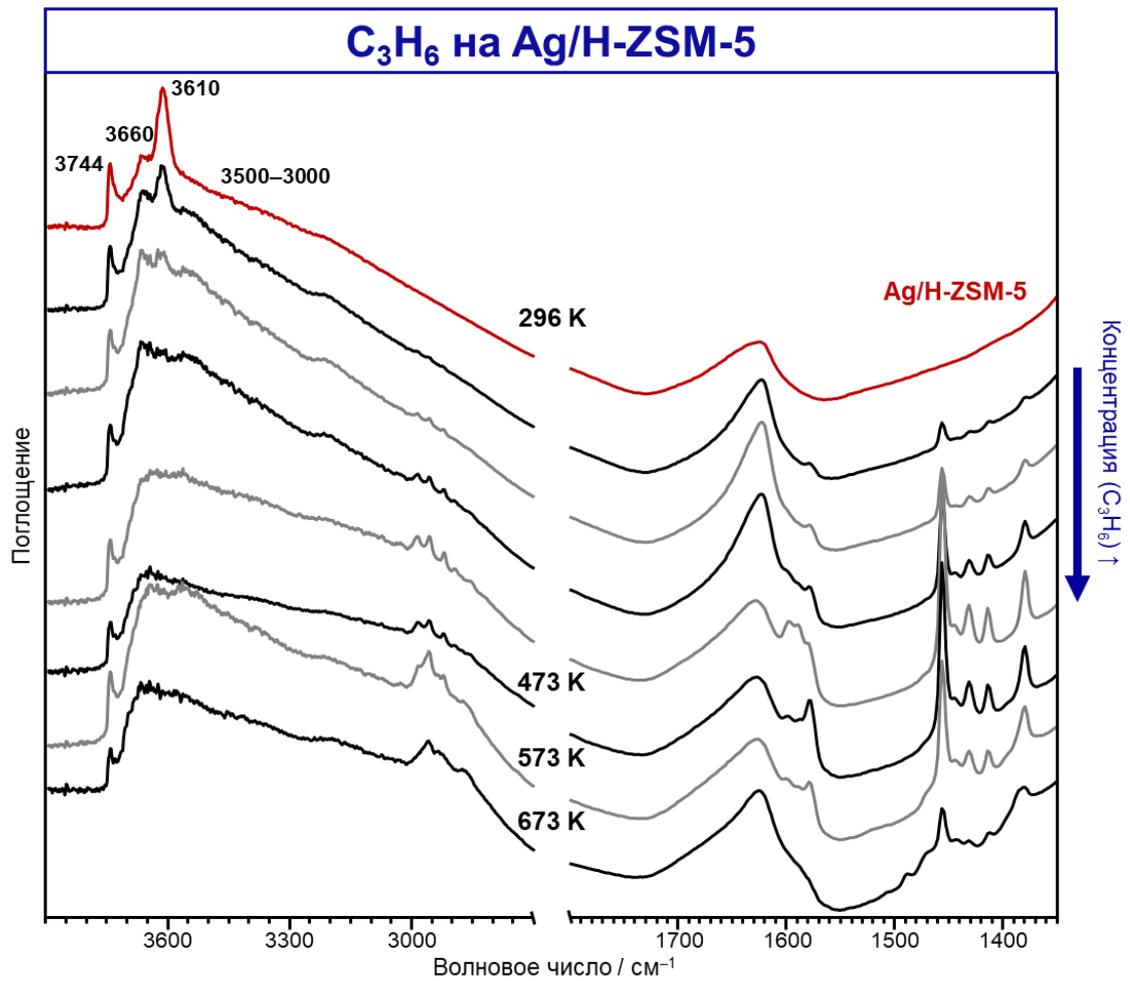


Рисунок П8 – Нормированные ИК-спектры чистого цеолита Ag/H-ZSM-5 (красная линия) и образца Ag/H-ZSM-5 с адсорбированным пропиленом (черные и серые линии); на образец Ag/H-ZSM-5 последовательно адсорбировали несколько доз пропилена до достижения концентрации 100, 200, 410 и 840 мкмоль/г; далее образец был прогрет в режиме *ex situ* при 296–673 К в течение 5 минут

Приложение 9 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)бутена-1 и (2- ^{13}C)бутена-1, адсорбированных на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$

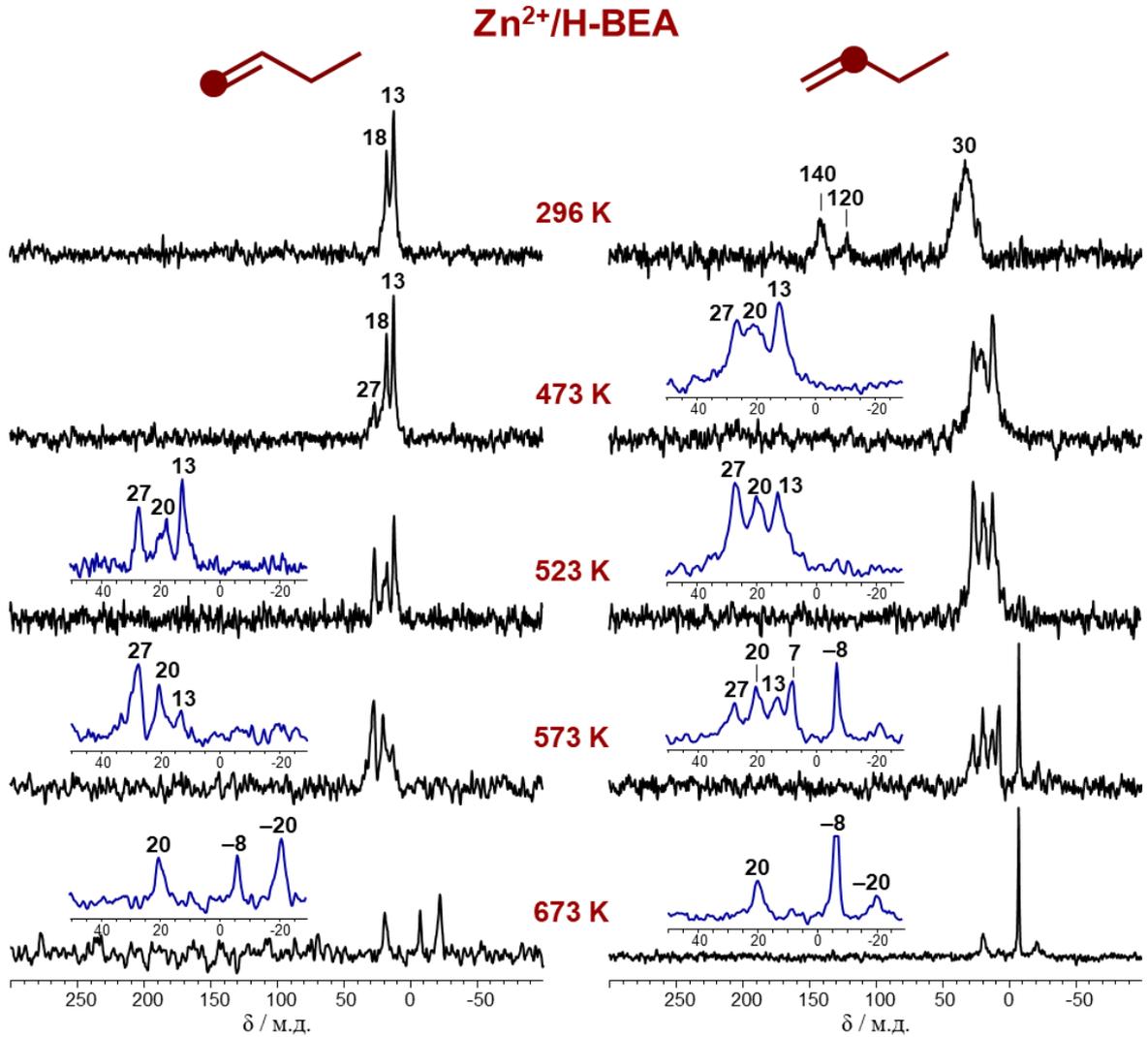


Рисунок П9 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)бутена-1 и (2- ^{13}C)бутена-2, адсорбированных на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296–673 К; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Приложение 10 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)бутена-1 и (2- ^{13}C)бутена-1, адсорбированных на цеолит ZnO/H-BEA

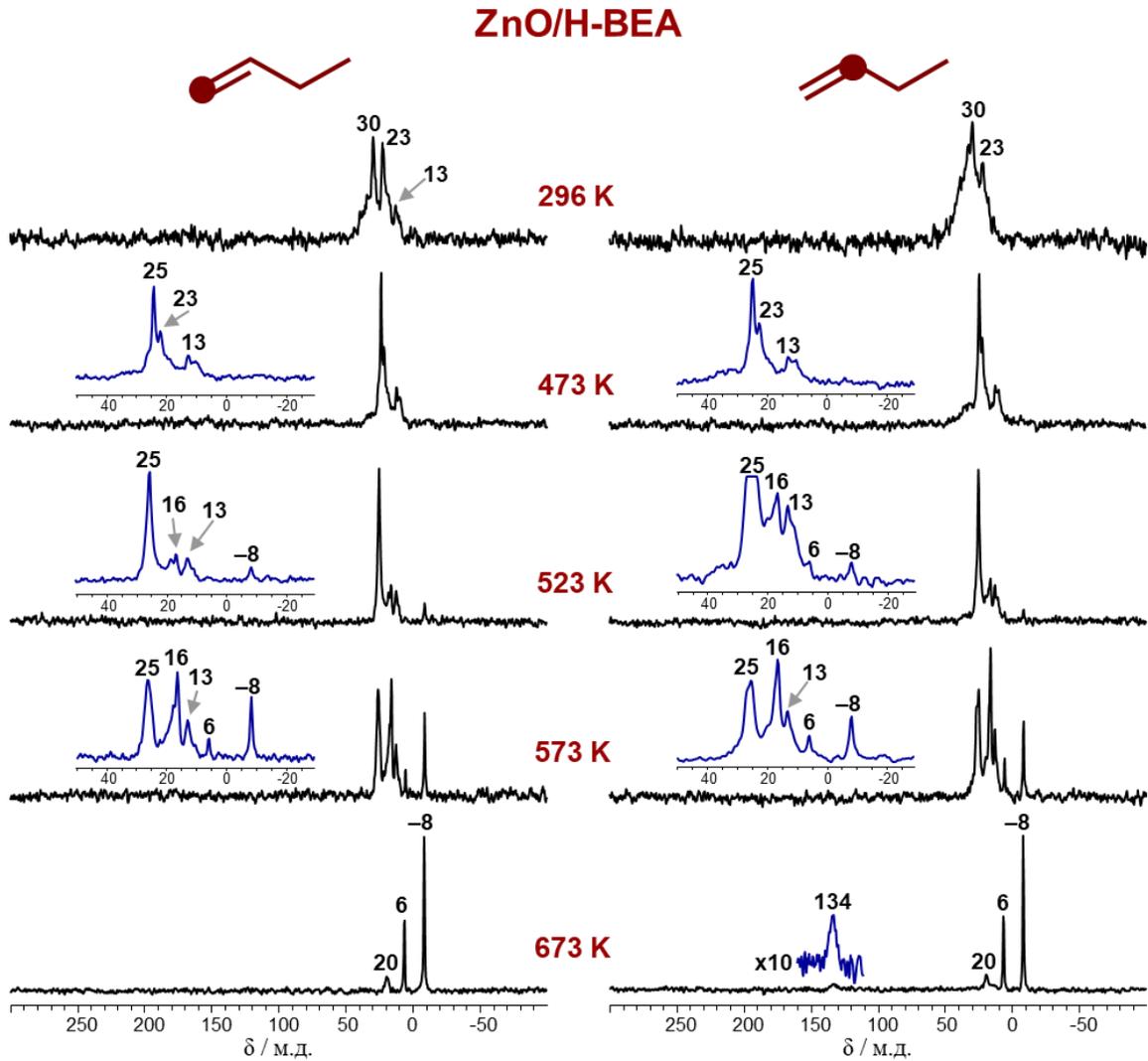


Рисунок П10 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)бутена-1 и (2- ^{13}C)бутена-2, адсорбированных на цеолит ZnO/H-BEA; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296–673 К; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Приложение 11 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)изобутена и (2- ^{13}C)изобутена, адсорбированных на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$

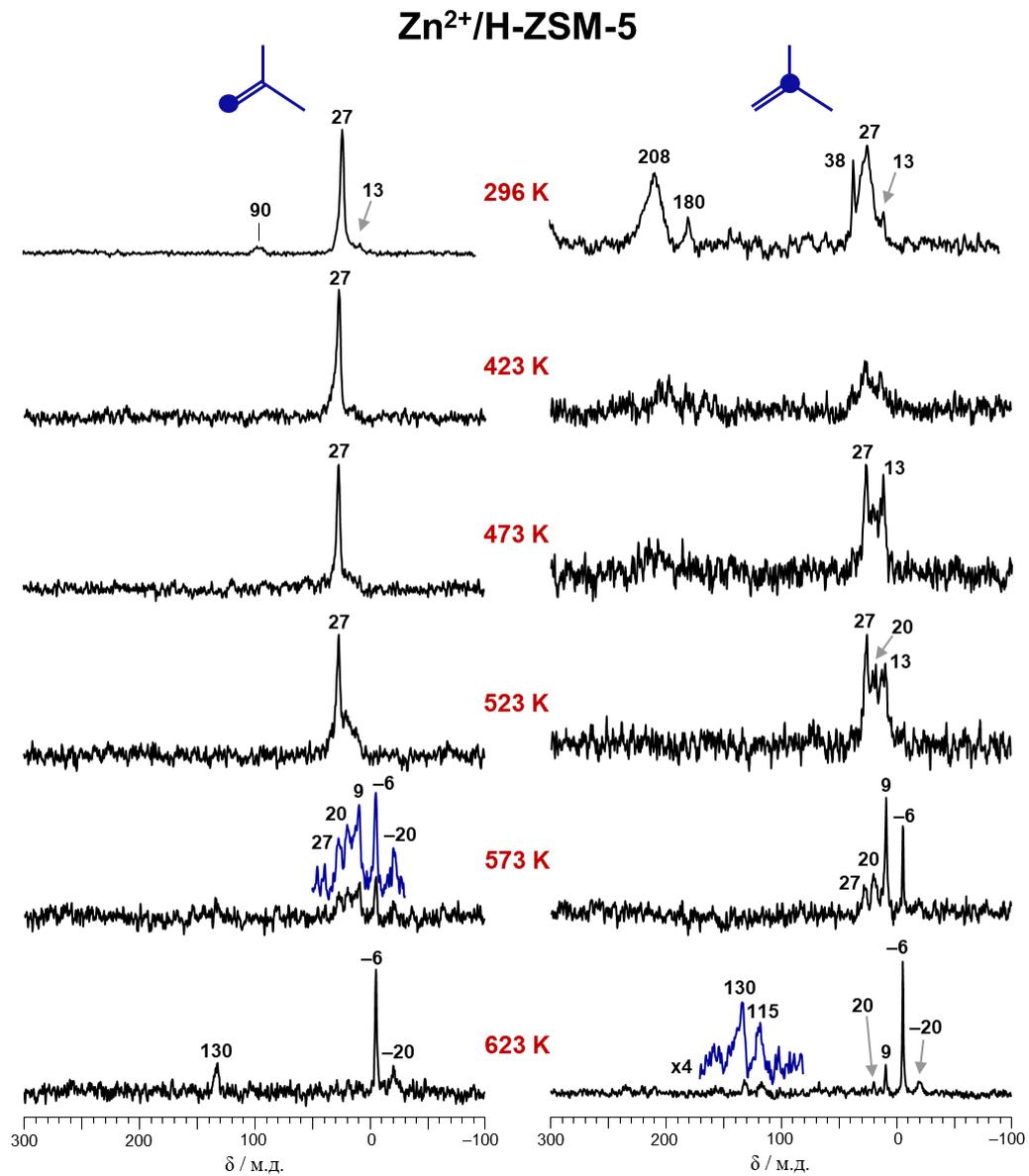


Рисунок П11 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)изобутена и (2- ^{13}C)изобутена, адсорбированных на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296–673 К; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

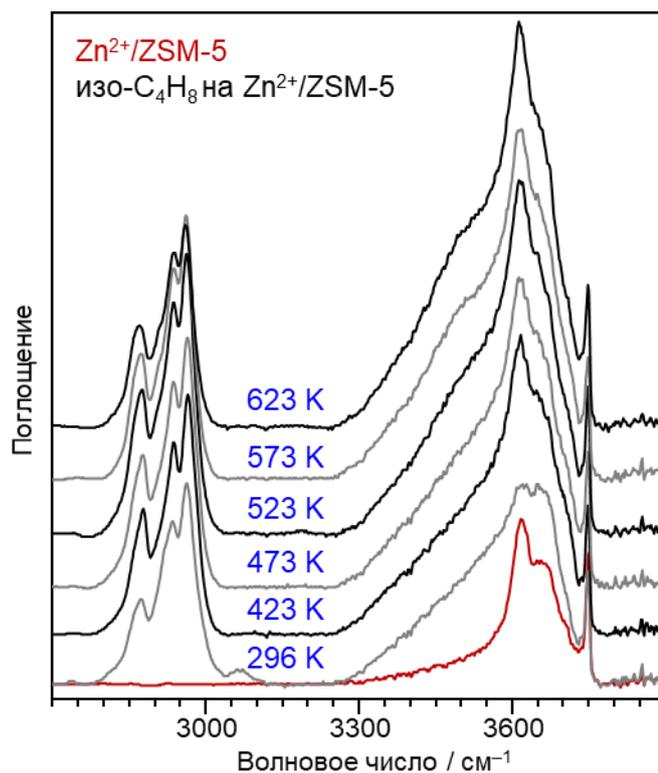
Приложение 12 – ИК-спектры образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ с адсорбированным изобутиеном

Рисунок П12 – Нормированные ИК-спектры чистого цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ (красная линия) и образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ с адсорбированным изобутиеном (черные и серые линии); после записи спектра чистого цеолита на $Zn^{2+}/ZSM-5$ адсорбировали изобутиен (концентрация – 500 мкмоль/г); далее образец был прогрет в режиме *ex situ* при 423–623 К в течение 15 минут

Приложение 13 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)изобутена и (2- ^{13}C)изобутена, адсорбированных на цеолит ZnO/H-BEA

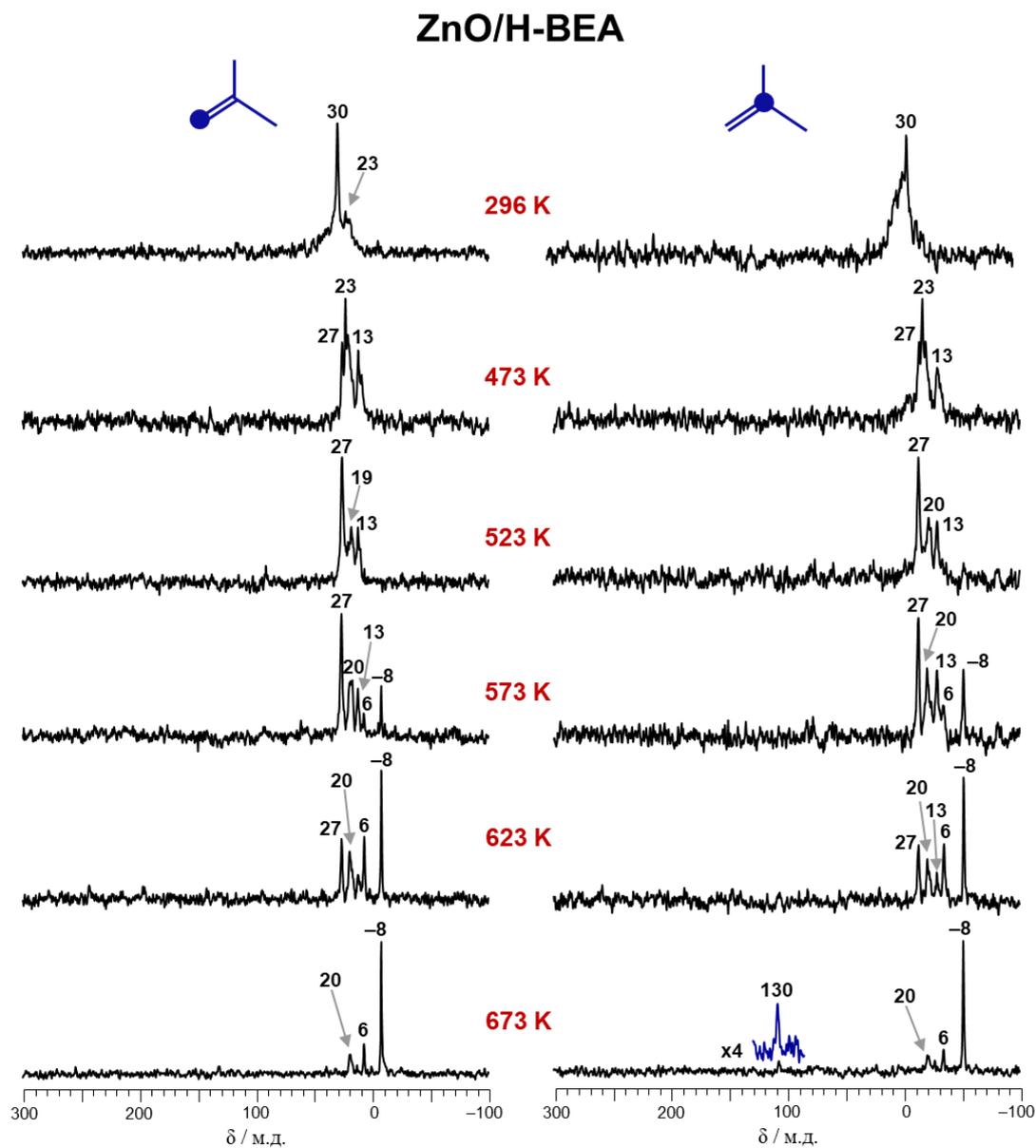


Рисунок П13 – Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для (1- ^{13}C)изобутена и (2- ^{13}C)изобутена, адсорбированных на цеолит ZnO/H-BEA; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296–673 К; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Приложение 14 – ИК-спектры $Zn^{2+}/ZSM-5$ с адсорбированным этиленом и н-бутеном

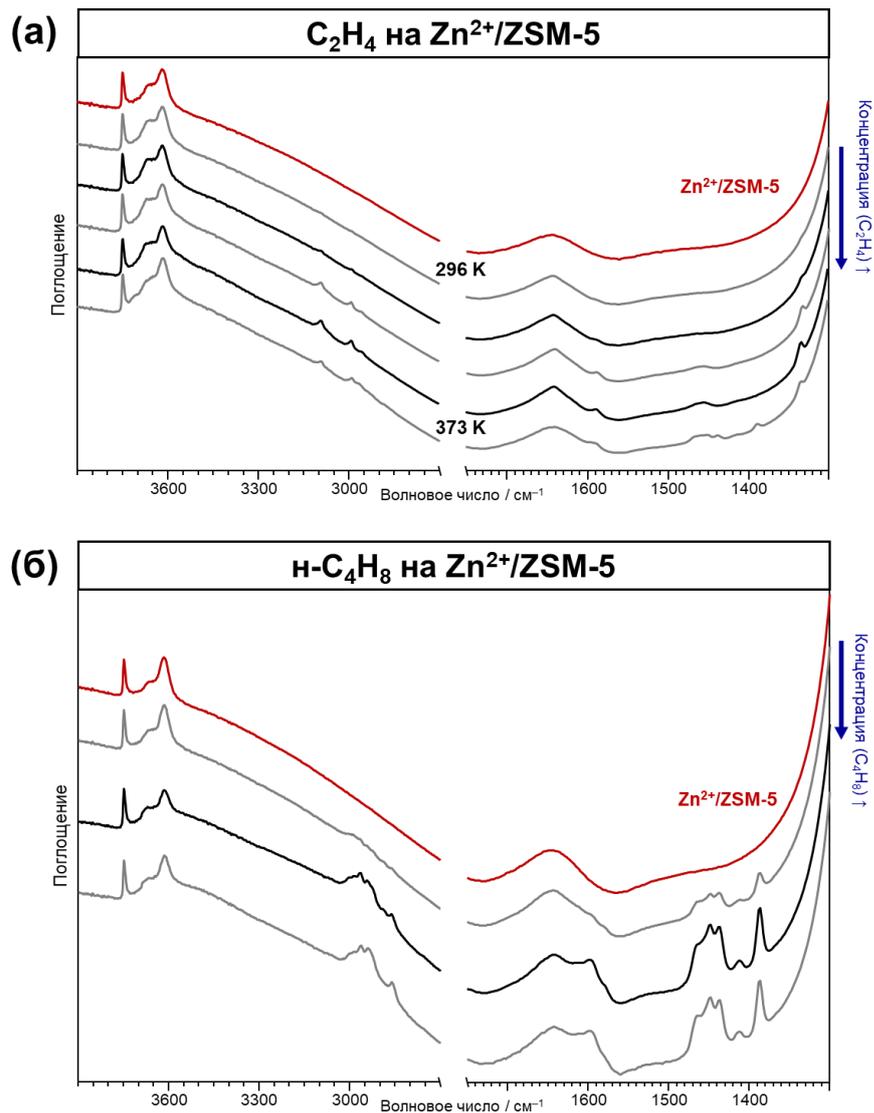


Рисунок П14 – (а): Нормированные ИК-спектры чистого цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ (красная линия) и образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ с адсорбированным этиленом (черные и серые линии); на образец $Zn^{2+}/ZSM-5$ последовательно адсорбировали несколько доз этилена до достижения концентрации 50, 100, 300 и 500 мкмоль/г; далее образец был прогрет в режиме *ex situ* при 373 К в течение 5 минут; (б): нормированные ИК-спектры чистого цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ (красная линия) и образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ с адсорбированным н-бутеном – термодинамической смесью изомеров (черные и серые линии); на образец $Zn^{2+}/ZSM-5$ последовательно адсорбировали две дозы н-бутена до достижения концентрации 200 и 500 мкмоль/г; далее образец был выдержан при 296 К в течение 10 минут