

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

кандидат химических наук  
**Габриенко Антон Алексеевич**

Официальные оппоненты:

**Пестряков Алексей Николаевич**  
доктор химических наук, профессор  
ФГАОУ ВО Национального  
исследовательского Томского  
политехнического университета

**Казанцев Максим Сергеевич**  
кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник ФГБУН  
Новосибирского института органической  
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 13 ноября 2024 г. в 14:00

на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090,  
г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,  
адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

“8 ” июля 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

к.х.н.

Максим Олегович Казаков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, а также в роли добавок при производстве полимеров. Ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилолы (фракция БТК), используются в производстве различных видов пластика, резины, косметических и лекарственных средств.

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. 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. 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. Использование реагентов, селективно меченных изотопом  $^{13}\text{C}$  по различным положениям в молекуле, позволяет надежно устанавливать структуры поверхностных интермедиатов и продуктов реакции. 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. 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.

**Целью** данной работы является установление механизмов превращения  $C_2-C_4$  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  $[Cu_3O_3]^{2+}$ , 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;

- б) 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 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ ) 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 ( $\text{Zn}^{2+}$ , ZnO) на механизм реакций;
- 4) Механизм димеризации этилена в бутен-2 на Zn-содержащем цеолите ZSM-5 с участием центров  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### **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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы; изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы, методы исследования и положения, выносимые на защиту; описан личный вклад автора и структура диссертации.

В **Главе 1** содержится обзор литературы по теме работы. Описаны каталитические свойства металлсодержащих цеолитов применительно к превращению легких алкенов. Рассмотрены подходы к пост-синтетическому модифицированию цеолитов металлсодержащими центрами. Приводятся и анализируются существующие представления о механизмах олигомеризации и ароматизации алкенов с участием БКЦ цеолитов. Далее обсуждаются литературные данные о механизмах превращения алкенов с участием металлсодержащих центров в цеолитах. Внимание уделяется стадии образования  $\pi$ -комплекса алкена с металлсодержащими центрами, а также механизмам удлинения углеводородной цепи, которые классифицированы по типу ключевого поверхностного интермедиата: алкил, винил, аллил и металацикл. Кратко рассмотрены особенности методов ЯМР ВМУ и ИКС. В заключении к литературному обзору сформулированы существующие проблемы и подходы к их решению.

В **Главе 2** описаны характеристики использованных образцов цеолитов BEA и ZSM-5. Приведены методики модифицирования образцов цеолитов центрами  $Zn^{2+}$ ,  $ZnO$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$  и  $Ag^+$ . Собраны данные физико-

химических методов о природе металлсодержащих центров, а также о концентрации данных центров и БКЦ в используемых образцах. Описана методика приготовления образцов для проведения экспериментов методами ЯМР ВМУ и ИКС, включающая в себя активацию образцов цеолитов и адсорбцию реагентов. Приведены параметры записи спектров ЯМР ВМУ и ИК-спектров. Представлены используемые методы квантово-химических расчетов и кластерные модели цеолитов. Описаны методики проведения экспериментов методами газовой хроматографии / масс-спектрометрии (ГХ/МС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В **Главе 3** изложены результаты исследования превращения пропилена на образцах цеолита ZSM-5, селективно модифицированных различными Cu- и Ag-центрами – Cu<sup>2+</sup>/H-ZSM-5, CuO/H-ZSM-5 и Ag/H-ZSM-5. Для того чтобы выявить влияние Cu- и Ag-центров на превращение алкена, методами ЯМР ВМУ и ИКС было также изучено превращение пропилена на цеолите H-ZSM-5 в сопоставимых условиях.

**Раздел 3.1** посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения пропилена на цеолите H-ZSM-5 методами ЯМР ВМУ и ИКС. Было получено, что при 296 К протекает интенсивная олигомеризация пропилена, которой предшествует образование  $\pi$ -комплекса пропилена с БКЦ. Далее осуществляется процесс сопряженной полимеризации, на что указывает обнаружение характерных ключевых интермедиатов – алкил-замещенных циклопентенильных катионов. В конечном счете, продуктами реакции являются ароматические углеводороды и C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> алканы. Полученные результаты согласуются с литературными данными и позволяют сравнивать спектральные характеристики превращения алкена на модифицированных цеолитах с реакцией на не модифицированной H-форме цеолита.

**Раздел 3.2** посвящен исследованию превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах ZSM-5. Получено, что образцы цеолитов Cu<sup>2+</sup>/H-ZSM 5 и CuO/H-ZSM-5 превращают пропилен схожим образом, через

образование одинаковых промежуточных частиц. Специфические сигналы в спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР ВМУ (Рисунок 1: 19, 88 и 112 м.д.) и полосы поглощения в ИК-спектрах (Рисунок 1: 1379, 1406, 1430, 1438, 1455, 1545, 1567  $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствуют об образовании  $\pi$ -комплекса пропилена с медными центрами, что предотвращает превращение алкена на БКЦ по путям олигомеризации и сопряженной полимеризации при 296–673 К. Было обнаружено образование поверхностных аллилмедных частиц (Рисунок 1: 95–100 м.д., 1505  $\text{см}^{-1}$ ). Основным продуктом окисления пропилена при 573 К является акролеин (Рисунок 1: 130, 145 и 200 м.д., 1649  $\text{см}^{-1}$ ), в то время как при 773 К преобладают продукты ароматизации – бензол и толуол (123 и 19 м.д., 1625 и 1467  $\text{см}^{-1}$ ).

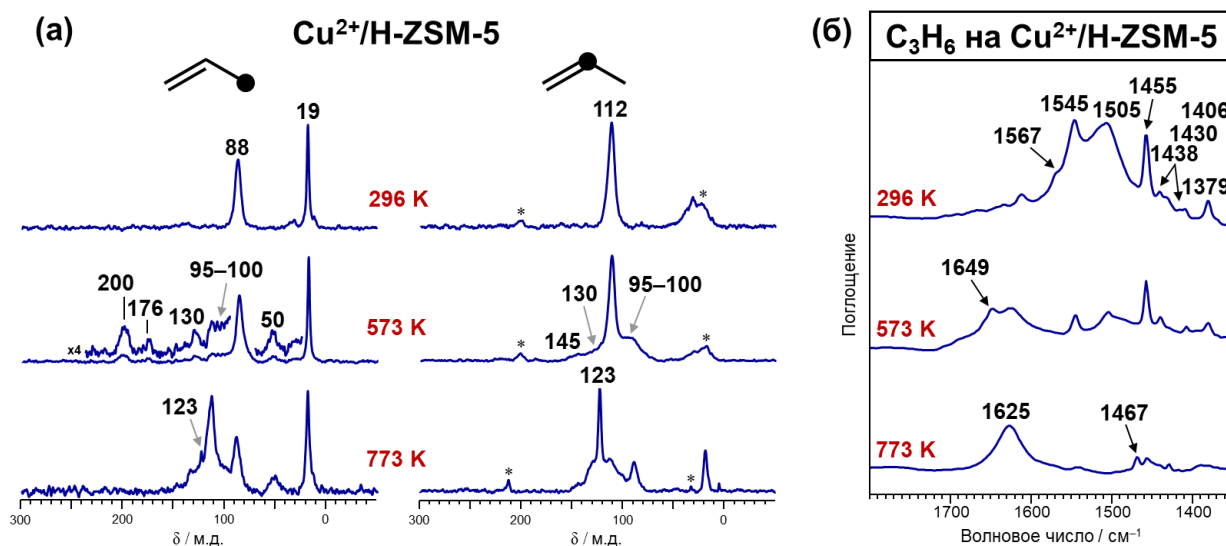


Рисунок 1 – Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР КП/ВМУ (а) и ИК-спектры (б) для пропилена, адсорбированного на цеолит  $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ ; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–773 К; звездочкой (\*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение

$^{13}\text{C}$ -метки в молекуле исходного алкена

Предложен механизм превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах по путям ароматизации и окисления, ключевыми интермедиатами в котором являются аллилмедные частицы (Рисунок 2). Показано, что образование аллильных интермедиатов и олигомеризация пропилена по аллильному пути могут осуществляться как центрами  $\text{Cu}^{2+}$ , так и  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ . Специфическая роль медных оксо-кластеров, 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.

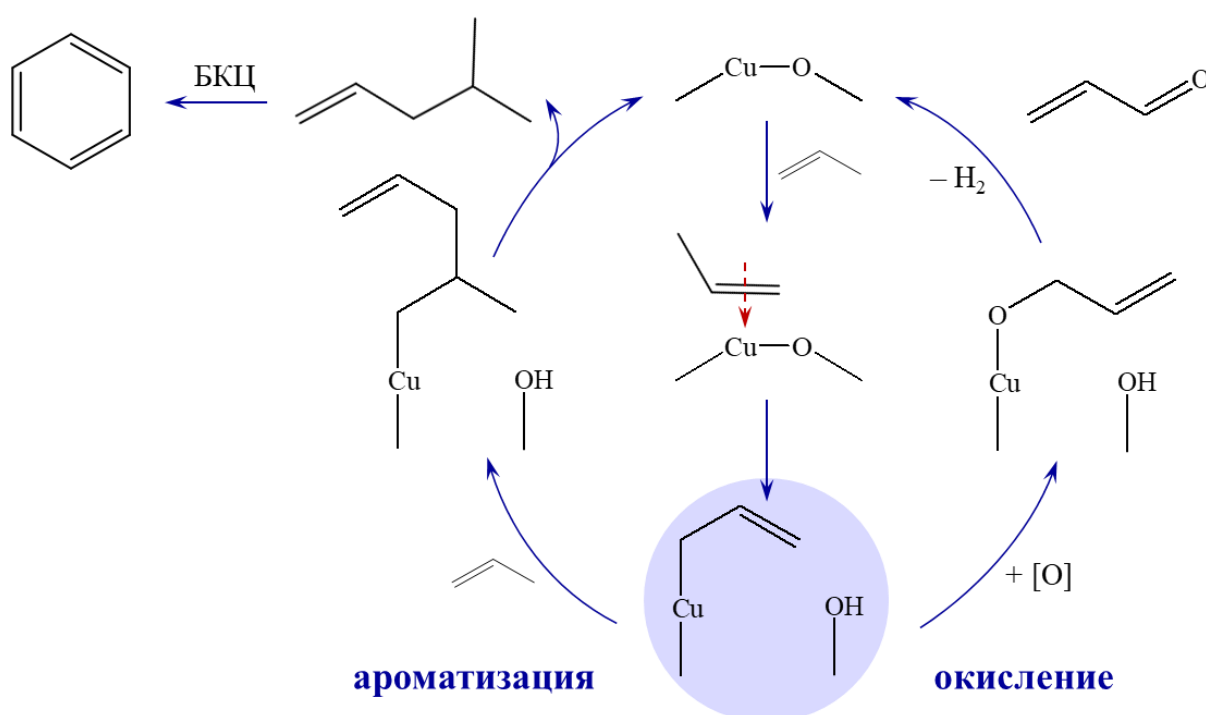


Рисунок 2 – Механизм превращения пропилена на медьсодержащем цеолите ZSM-5; символом  $-\text{Cu}-\text{O}-$  обозначены центры  $\text{Cu}^{2+}(\text{OZ}^-)_2$ , где  $\text{OZ}^-$  – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса ( $\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$ ) и оксо-кластеры  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$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

**Раздел 3.3** посвящен исследованию ароматизации пропилена на серебрясодержащем цеолите ZSM-5. По сдвигу сигнала группы  $=\text{CH}_2$  в спектрах ЯМР ВМУ и по смещению полосы  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  в ИК-спектрах установлено,

что пропилен образует  $\pi$ -комплекс с центрами  $\text{Ag}^+$ , причем методом ИКС наблюдается образование трех  $\pi$ -комплексов (полосы  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  на 1576, 1587, 1595  $\text{cm}^{-1}$ ), вероятно, относящихся к адсорбции пропилена на различно расположенных в структуре цеолита центрах  $\text{Ag}^+$ . Было получено, что превращение пропилена в олигомеры и ароматические углеводороды начинается только при 623 К и протекает с промежуточным образованием аллильных частиц (Рисунок 3), детектируемых методами ЯМР ВМУ и ИКС.

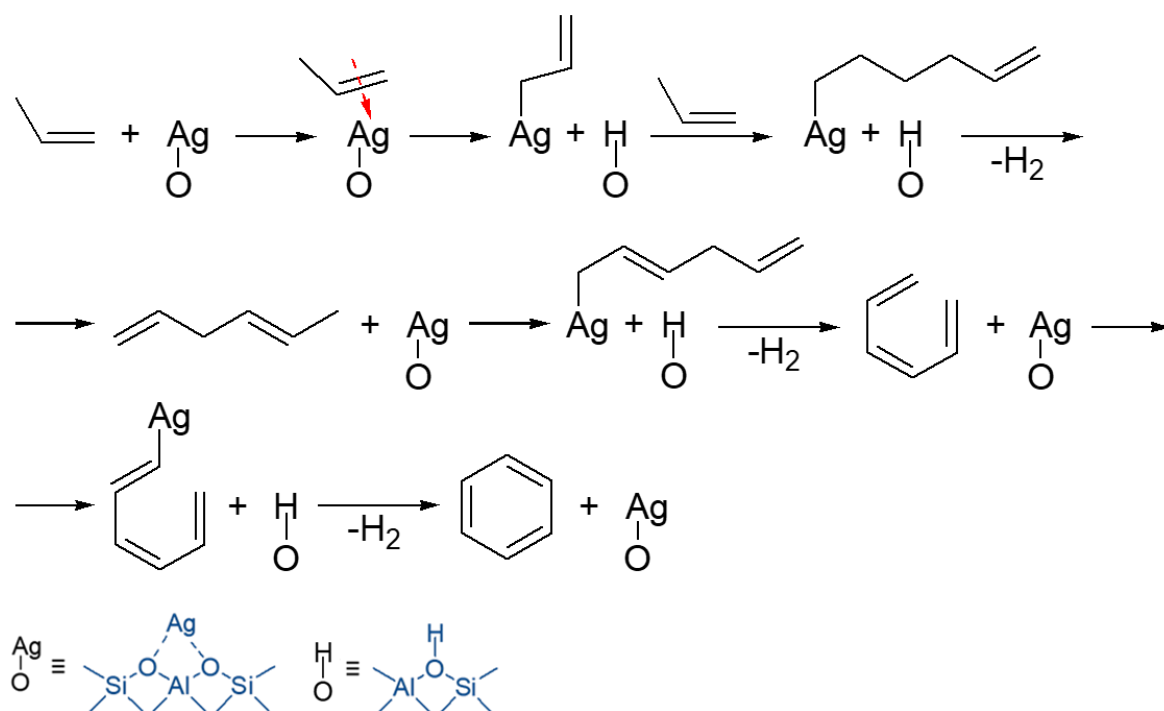


Рисунок 3 – Возможный механизм ароматизации пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 с участием центров  $\text{Ag}^+$

Отличительной особенностью превращения пропилена на Ag/H-ZSM-5 является отсутствие легких алканов среди продуктов реакции. Показано, что водород, выделяющийся в ходе дегидрирования и ароматизации пропилена, по всей видимости, расходуется на восстановление катионов серебра, а не на образование легких алканов.

В **Главе 4** изложены результаты исследования превращения легких алкенов (бутен-1, изобутен, этилен) на образцах цеолитов ZSM-5 и BEA, модифицированных Zn-центрами.

**Раздел 4.1** посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения бутена-1 на цеолитах  $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$  и  $ZnO/H\text{-BEA}$ . Получено, что при 296 К на цеолите  $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ , модифицированном катионами  $Zn^{2+}$ , происходит изомеризация бутена-1 в бутен-2, который образует  $\pi$ -комплекс с центрами  $Zn^{2+}$  (Рисунок 4: 13, 18 и 140 м.д.). Стабилизация алкена на  $Zn$ -центрах приводит к малой степени превращения бутена в олигомеры при 296–473 К (Рисунок 4: 27–30 и 120 м.д.). Также было установлено образование карбанионных аллильных и полиеновых интермедиатов из бутена на цинковых центрах (Рисунок 4: 175 и 90 м.д.). Показано, что конечными продуктами являются ароматические углеводороды (130 и 20 м.д.), а также легкие алканы и метилцинк (–20 м.д.).

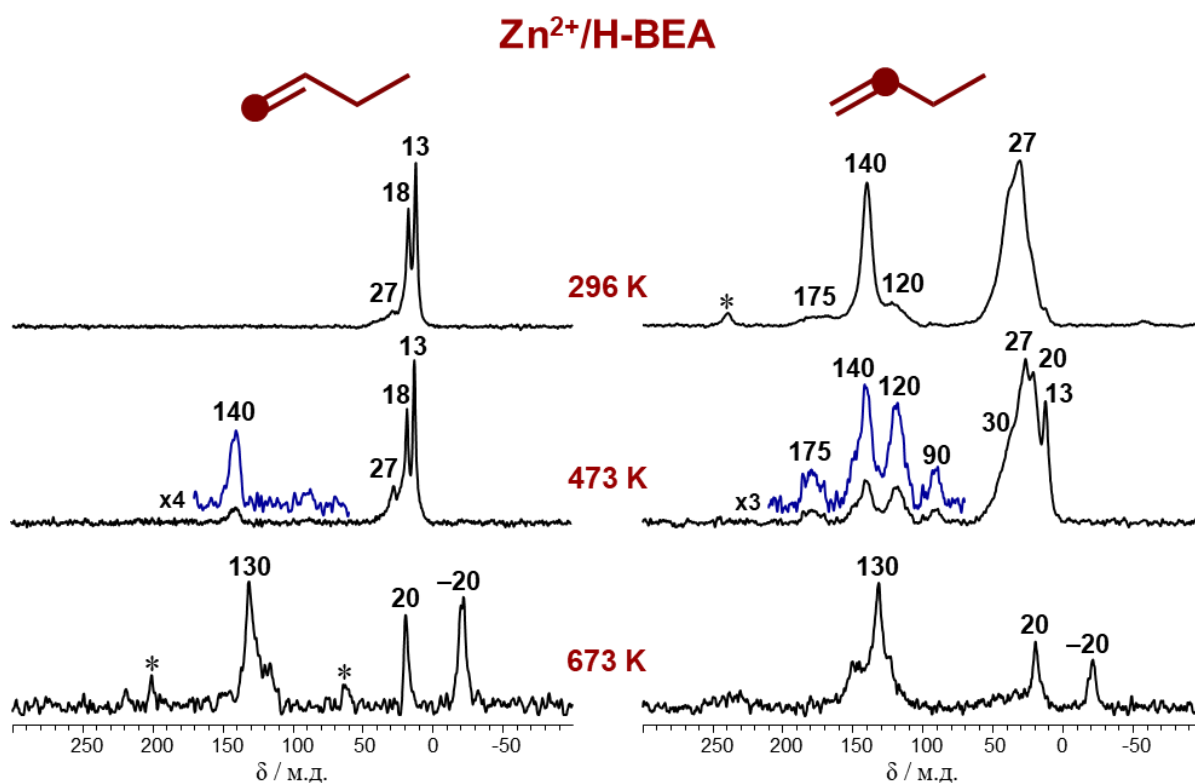


Рисунок 4 – Спектры  $^{13}C$  ЯМР КП/ВМУ для  $(1\text{-}^{13}C)$ бутена-1 и  $(2\text{-}^{13}C)$ бутена-1, адсорбированных на цеолит  $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ ; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296–673 К; звездочкой (\*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение  $^{13}C$ -метки в молекуле исходного алкена

Установлено, что на цеолите ZnO/H-BEA, содержащем небольшие оксидные кластеры ZnO, реализуются два параллельных пути превращения бутена-1: сопряженная полимеризация на БКЦ и ароматизация с участием частиц ZnO. Значительный вклад первого процесса, по всей видимости, обусловлен высокой концентрацией БКЦ в данном образце, а также низкой стабильностью  $\pi$ -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 C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> алканов.

**Раздел 4.2** посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения изобутена на цеолитах Zn<sup>2+</sup>/ZSM-5 и ZnO/H-BEA. Получено, что отличительной особенностью реакции изобутена на цеолите Zn<sup>2+</sup>/ZSM-5 является образование прочного  $\pi$ -комплекса алкена с центрами Zn<sup>2+</sup>, который начинает в заметной степени превращаться в олигомеры только при 523 К.

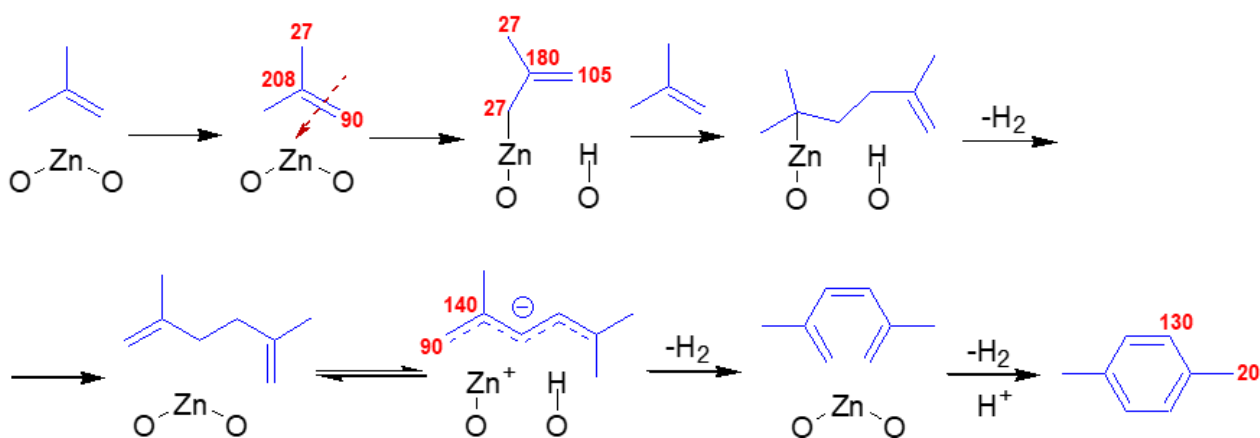


Рисунок 5 – Предполагаемый механизм олигомеризации и ароматизации изобутена на цеолитах Zn<sup>2+</sup>/ZSM-5 и ZnO/H-BEA; красным цветом отмечены химические сдвиги (<sup>13</sup>C) в спектрах ЯМР ВМУ, соответствующие приведенным структурам; символом O–Zn–O обозначены центры Zn<sup>2+</sup>(OZ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, где OZ<sup>-</sup> – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса, Si–O–Al, для цеолита Zn<sup>2+</sup>/ZSM-5 и частицы ZnO для цеолита ZnO/H-BEA; символом O–H (H<sup>+</sup>) обозначен БКЦ (группа Si–O(H)–Al)

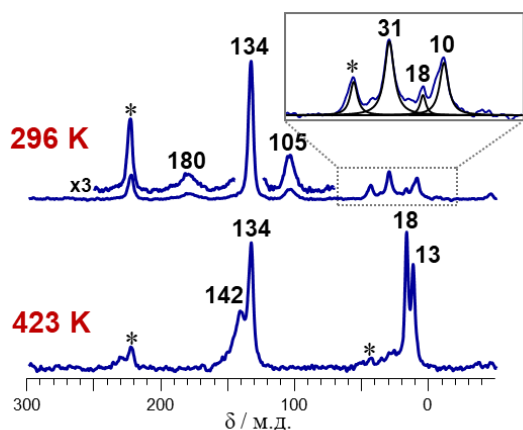
Было установлено, что при 296 К на  $Zn^{2+}/ZSM-5$  происходит изомеризация двойной связи в изобутене, вероятно, с участием детектируемого интермедиата – 2-метил- $\sigma$ -аллилцинк. Показано, что на цеолите  $ZnO/H-BEA$  первой стадией превращения изобутена является интенсивная олигомеризация при 296 К. Для обоих цеолитов  $Zn^{2+}/ZSM-5$  и  $ZnO/H-BEA$  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 был предложен механизм ароматизации изобутена и его олигомеров с участием цинковых центров и БКЦ (Рисунок 5).

**Раздел 4.3** посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения этилена на цеолите  $Zn^{2+}/ZSM-5$ . С помощью применения методов  $^{13}C$  ЯМР ВМУ и ИКС выявлено, что этилен образует  $\pi$ -комплекс с центрами  $Zn^{2+}$  (Рисунок 6: 134 м.д., 1586 и 1332  $cm^{-1}$ ). Было получено, что при 373–473 К происходит димеризация этилена в бутен-2, стабилизированный на  $Zn$ -центрах (Рисунок 6: 142, 18 и 13 м.д., 1386, 1436, 1448 и 1464  $cm^{-1}$ ).

Предложено, что интермедиат димеризации этилена в бутен-2, характеризуемый сигналами на 180, 105, 31 и 10 м.д. и полосами поглощения на 1411, 1458 и 1637  $cm^{-1}$ , представляет собой бут-3-ен-1-илцинк (Рисунок 6). Таким образом, димеризация этилена на  $Zn^{2+}/ZSM-5$ , по всей видимости, протекает с участием цинковых центров.



(a)  $(1-^{13}\text{C})\text{C}_2\text{H}_4$  на  $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$



(б)  $\text{C}_2\text{H}_4$  на  $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$

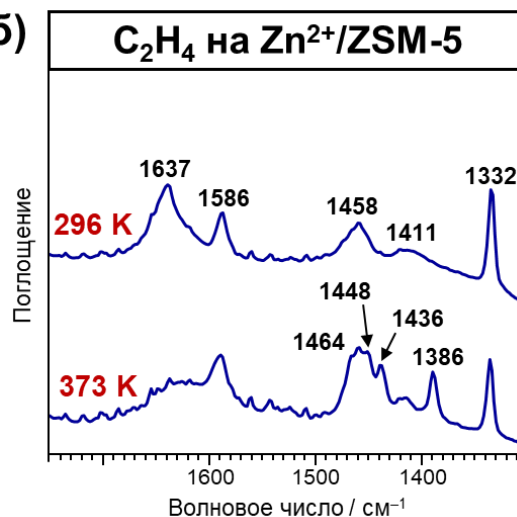


Рисунок 6 – Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР КП/ВМУ (а) и ИК-спектры (б) для этилена, адсорбированного на цеолит  $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ ; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–423 К; звездочкой (\*) обозначены боковые полосы вращения

На основании полученных спектроскопических данных и анализа литературы было предложено два альтернативных пути образования бут-3-ен-1-илцинка – с участием винилцинковых частиц (Рисунок 7, путь **A**) и через образование мостикового  $\text{C}_4$ -интермедиата (Рисунок 7, путь **B**). Квантово-химические в рамках теории функционала плотности показали, что путь **B** является более энергетически предпочтительным вследствие того, что активационные барьеры всех стадий, ведущих к образованию бут-3-ен-1-илцинка, для этого пути ниже.

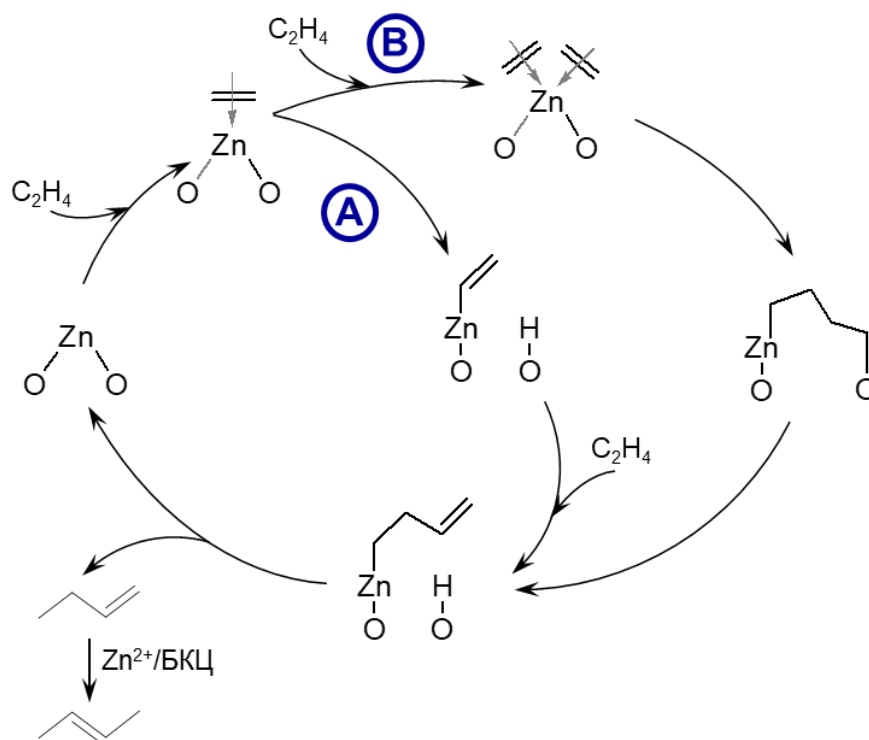


Рисунок 7 – Возможные пути димеризации этилена на  $Zn^{2+}/ZSM-5$ : через образование винилцинковых частиц (путь **A**) и через образование мостикового интермедиата (путь **B**); символом  $O-Zn-O$  обозначен центр  $Zn^{2+}$  в цеолите  $Zn^{2+}/ZSM-5$ ; символом  $O-H$  обозначен БКЦ (группа  $Si-O(H)-Al$ )

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С использованием методов  $^{13}\text{C}$  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  $\text{C}_3\text{--C}_4$  алкенов по сравнению с превращением на H-формах цеолитов. Показано, что интермедиатами олигомеризации и ароматизации алкенов являются  $\pi$ -комплексы алкенов с металлсодержащими катионными центрами и металл-аллильные частицы. Предложено, что Zn-, Cu- и Ag-содержащие центры осуществляют диссоциацию связи C–H в  $\pi$ -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  $\text{Cu}^{2+}$ , 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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^0$ , образующиеся при восстановлении центров  $\text{Ag}^+$ , неактивны в превращении пропилена.

4. Показано, что на цеолите  $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$  олигомеризация и ароматизация бутена и изобутена осуществляются преимущественно с участием центров  $Zn^{2+}$  через образование карбанионных интермедиатов. В то же время, на цеолите  $ZnO/H\text{-BEA}$  превращение бутенов происходит с участием как  $Zn$ -центров, так и БКЦ. С применением квантово-химических расчетов получено, что отличие в свойствах цеолитов  $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$  и  $ZnO/H\text{-BEA}$  объясняется разной стабильностью  $\pi$ -комплексов бутенов с катионами  $Zn^{2+}$  и частицами  $ZnO$ .
5. Показано, что цеолит  $ZSM\text{-}5$ , модифицированный катионными центрами  $Zn^{2+}$ , способен осуществлять селективную димеризацию этилена в бутен-2. Установлено, что интермедиатами превращения этилена являются  $\pi$ -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  $Zn\text{-}C$ , во-вторых, синхронное раскрытие связей  $C=C$  в двух молекулах этилена с образованием мостиковых димерных частиц  $Zn\text{-(}CH_2)_4\text{-}O$ . 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 Суменовичу 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  $\text{Cu}^{2+}$ /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.

**ЛАЩИНСКАЯ Зоя Николаевна**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ АЛКЕНОВ НА ЦЕОЛИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Zn, Cu, Ag, МЕТОДАМИ ЯМР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 17.06.2024. Заказ № 39. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН  
630900, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5  
<http://www.catalysis.ru>