

УДК 541.128 + 546.72

## КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ХЛОРОЛЕФИНОВ АЛЛИЛЬНОГО СТРОЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

Т. Н. Ростовщикова, О. И. Киселева, Г. Ю. Юрков\*, С. П. Губин\*, Д. А. Панкратов, Ю. Д. Перфильев, В. В. Смирнов, П. А. Чернавский, Г. В. Панкина

(кафедра химической кинетики, кафедра радиохимии и кафедра физической химии; e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru)

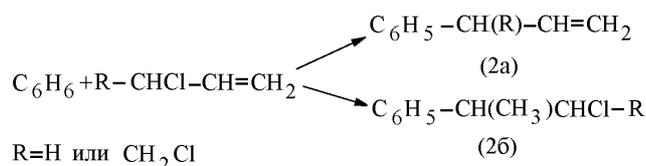
Наноразмерные частицы оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) катализируют реакции с участием хлоролефинов аллильного строения, в частности изомеризацию с миграцией двойной связи и атома хлора, а также алкилирование ароматических углеводородов. Эффективность катализа и направление реакций зависят от присутствия кислорода. Другими факторами, определяющими каталитические свойства оксидов, являются степень окисления железа и природа ближайшего окружения наночастиц в каталитической системе.

Ранее [1, 2] было показано, что аллильная изомеризация дихлорбутенов (ДХБ)



может эффективно катализироваться наноразмерными частицами металлов, в том числе нанокластерами железа, иммобилизованными в матрице полиэтилена, и относится к структурно-чувствительным реакциям. Реакция (1), равно как и другие процессы с участием хлоролефинов, имеет важное прикладное значение [3], поиск эффективных катализаторов превращений хлоролефинов и исследование природы их каталитической активности – одна из актуальных задач химии галогенпроизводных. Согласно [4], наночастицы железа, полученные разложением карбониллов в полимерном расплаве, содержат наряду с металлическим ядром оксидные или карбидные оболочки. Объем и состав последних определяются условиями синтеза и соотношением металл/полимер. Частицы, содержащие карбиды, обладают, по данным [2], низкой активностью, в то время как наличие оксидной оболочки не препятствует катализу. Особенности каталитического поведения наноразмерных оксидов железа в катализе превращений хлоролефинов аллильного строения изучены в настоящей работе.

Каталитическая активность наноразмерных частиц оксидов железа, стабилизированных в полимерных матрицах (полиэтилен, ПЭ) и на поверхности кремнезема, исследована на примере реакции (1) и другого характерного для хлоролефинов процесса – алкилирования бензола:



### Экспериментальная часть

Железосодержащие композиции в ПЭ- и ПП-матрицах получали путем термораспада пентакарбонила, ацетата, формиата или хлорида железа в растворе-расплаве полимерной матрицы в инертной атмосфере при температуре 240–260°, как описано в [4], и хранили на воздухе. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) и др. методов, а также результатам, полученным в настоящей работе методом мессбауэровской спектроскопии, в материалах с содержанием железа от 3 до 10% содержание кластерных частиц оксида железа, синтезированных из карбонила железа и хранящихся на воздухе, составляет в среднем 80%. Размер наночастиц при содержании металла в полимере около 5% в таких композитах не превышал 2–4 нм [4]. При использовании ацетата или формиата железа полученные композиты содержали только частицы оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для материалов, синтезированных из ацетата, методом EXAFS-спектроскопии обнаружено бимодальное распределение частиц по размерам в пределах 2–10 нм. Разложение хлорида железа в расплаве полимера приводило к образованию многофазных частиц, включающих, вероятно, смесь оксида и хлорида железа (III и II), условно обозначенную  $\text{FeOCl}_x$ . Частицы металлического железа размером несколько микрон в ПЭ, получали введением «х.ч.» карбонильного железа в раствор-расплавы полимера.

Абсорбционные мессбауэровские спектры металлсодержащей фазы катализатора до и после проведения реакции получали на экспрессном мессбауэровском спектрометре МС1101Э (МНПП «МосТек», г. Ростов-на-Дону). В качестве источников  $\gamma$ -излучения использовали стандартные источники  $^{57}\text{Co}$  в матрице металлического хрома или родия (активность до 30 мКи) производства ЗАО «Циклотрон» (г. Обнинск). Химические сдвиги в настоящей работе представлены относительно  $\alpha$ -железа. Спектры

\* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. 119991 Москва, Ленинский пр., д. 31.

регистрировали при комнатной температуре. Моделирование спектров методом наименьших квадратов проводили с помощью программного обеспечения «Univem» (МНПП «МосТек»).

Нанесенный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $\text{SiO}_2$  (КСК-2) получали пропиткой носителя раствором нитрата железа с последующим прокаливанием при  $400^\circ$  в течение 6 ч. Последующее восстановление осуществляли либо в изотермическом режиме (10 ч при  $450^\circ$ ), либо термопрограммируемым восстановлением водородом в интервале температур 400–500° с остановкой восстановления при образовании новой фазы оксида по разработанной методике [5], позволяющей осуществлять последовательное восстановление железа по схеме:



Оксид-оксидное взаимодействие между нанесенным соединением и носителем позволяет стабилизировать малоустойчивые оксиды железа и препятствует полному восстановлению до металла.

Состав металлической фазы контролировали путем непрерывного измерения намагниченности образцов в процессе восстановления при помощи вибрационного магнитометра. Проведение восстановления в специально подобранном температурном режиме и его прекращение в заданное время позволило получить нанесенные катализаторы с преимущественным содержанием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или FeO. Ряд характеристик (размер частиц, удельная поверхность) восстановленных форм таких катализаторов приведен в работе [6]. Показано, что размер частиц возрастает от 5 до 15 нм при увеличении содержания железа от 4 до 15 мас. %.

Химически чистые карбонильное железо и его оксид, содержащий смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , использовали без дополнительной очистки;  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получали методом транспортной реакции  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с HCl с последующим разложением образовавшегося хлорида железа в парах воды [7]. Индивидуальность полученных черных кристаллов подтверждена методом РФА.

Реагенты и растворители чистили стандартными методами, чистоту контролировали хроматографически.

Реакционные смеси готовили на воздухе или с использованием вакуумной установки при давлении кислорода от  $5 \cdot 10^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., реакцию проводили в запаянных ампулах при температуре 80–120°. В ампулу помещали навеску катализатора с содержанием Fe около 5–10 вес. % от реагента и 0,3–1,0 мл раствора ДХБ или аллилхлорида в бензоле в соотношении 1:5–10. Состав реакционной смеси анализировали на хроматографе «Chrom-5» с ПИД на колонке с неподвижной фазой SE-30 при 50–150°.

По данным хроматографического анализа основным продуктом изомеризации 3,4-ДХБ в отсутствие кислорода является *транс*-1,4-ДХБ. Детальное исследование состава продуктов взаимодействия бензола с хлоролефином проведено на примере аллилхлорида методами хромато-масс-спектрометрии на приборе «Finnigan MAT-212»,

«Varian 3740», а также с помощью ГЖХ. Результаты анализа этими методами хорошо совпадали.

В контрольных опытах использовали перекись бензоила для осуществления радикальноцепного взаимодействия хлоролефинов с бензолом и безводный хлорид железа (III) как кислотный катализатор (0,02г на 1 мл раствора).

## Результаты и обсуждение

### Изомеризация дихлорбутенов

Активность железосодержащих кластерных катализаторов и направление реакций в системе хлоролефин (3,4-дихлорбутен-1, аллилхлорид) – бензол зависят от размера и состава металлсодержащей фазы, а также присутствия кислорода.

В отсутствие кислорода на катализаторах, содержащих наноразмерные оксиды железа, при температурах 90–110° в бензоле осуществляется только изомеризация ДХБ. Карбонильное железо и частицы железа микронного размера в ПЭ не катализировали процесс. Массивный оксид железа ведет процесс малоселективно с образованием большого числа высококипящих продуктов (25–30%), подобных наблюдаемым при радикально-цепной изомеризации в присутствии перекиси бензоила.

Некоторые данные по удельной активности массивных и ультрадисперсных оксидных катализаторов сопоставлены в табл. 1 и 2. Видно, что активность железосодержащих наноконструкций в полимере сопоставима с нанесенными оксидными катализаторами. Активность наноконструкций, полученных из пентакарбонила железа с меньшим содержанием оксидной фазы, ниже значений, полученных для катализаторов, синтезированных из солей железа. Активность ультрадисперсных катализаторов на основе оксида Fe(III) на  $\text{SiO}_2$  и наноконструкций возрастает в отсутствие кислорода. Этот эффект в растворах проявляется ярче, чем в чистом ДХБ.

Другой интересной особенностью изомеризации ДХБ в бензоле на оксидных катализаторах является индукционный период на кинетических кривых накопления 1,4-ДХБ, продолжительность которого сильно зависит от давления кислорода. Примеры кинетических кривых представлены на рис. 1 для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , нанесенного на  $\text{SiO}_2$ , и наноконструкций Fe в ПЭ. Видно, что для  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  период индукции при уменьшении давления кислорода от  $5 \cdot 10^{-1}$  до  $10^{-2}$  мм рт. ст. сокращается с 2,5 ч до 15 мин. В момент окончания индукционного периода визуально наблюдали изменение красно-коричневого ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) или желто-оранжевого ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) цвета катализатора на черный. Во всех случаях, даже для обладающей намагниченностью модификации  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , твердые остатки катализатора после реакции утрачивали намагниченность. Эти изменения происходили только в присутствии ДХБ, нагревание оксидов железа в бензоле при  $100^\circ$  в течение 4 ч не приводило к изменению цвета и магнитных свойств образцов. Эти данные позволили предположить, что в присутствии ДХБ происходит формирование новой, более активной

Т а б л и ц а 1

**Сравнение каталитических свойств железосодержащих катализаторов в изомеризации ДХБ при 100° при давлении кислорода 10<sup>-2</sup> мм рт. ст.**

№	Катализатор	Fe, 10 <sup>4</sup> моль	3,4-ДХБ, 10 <sup>4</sup> моль	T, °C	t, мин	1,4-ДХБ %	A <sub>уд</sub> <sup>1</sup>	A <sub>пр</sub> <sup>2</sup>
1	Fe (карб)	1,0	9,3	100	60	12	1,1	11
2	5% Fe(карб) / ПЭ	0,9	92,8	100	60	2	2,0	2
3	α- и γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	92,8	100	15	75	56	56
4	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	9,3	100	60	68	6,3	63
5	12% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	0,86	9,3	100	30	60	13,0	130
6	12% Fe/ SiO <sub>2</sub> <sup>3</sup>	1,1	92,8	100	180	49	–	14
7	5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ПЭ (из ацетата)	0,36	92,8	100	60	70	180	180
8	5% FeOCl <sub>2</sub> / ПЭ (из хлорида)	0,34	92,8	80	30	40	220	220
9	5 % Fe/ ПЭ (из карбонила)	0,22	92,8	100	120	42	89	89
9а	повторное использование катализатора № 9	0,22	92,8	100	60	51	–	215

*Примечания.* <sup>1</sup> – удельная активность, моль продукта/ ат. Fe·ч; <sup>2</sup> – приведенная активность получена приведением удельной активности к одинаковому количеству исходного ДХБ делением на отношение количества ДХБ в образце и в чистом ДХБ (92,8·10<sup>-4</sup> моль); <sup>3</sup> – катализатор 5 восстанавливали в токе водорода в течение 10 ч при температуре 450°.

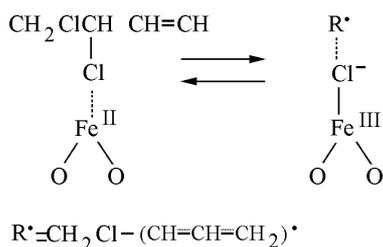
Т а б л и ц а 2

**Сравнение каталитических свойств железосодержащих катализаторов в изомеризации ДХБ при 100° на воздухе**

№	Катализатор	Fe, 10 <sup>4</sup> моль	3,4-ДХБ, 10 <sup>4</sup> моль	T°, C	t, мин	1,4-ДХБ, %	A <sub>уд</sub> <sup>1</sup>
3	α- и γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	92,8	100	60	49	27
4	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	9,3	100	60	5	0,5
5	12% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	1,1	92,8	100	30 60	27 43	45 37
6	12% Fe/ SiO <sub>2</sub> <sup>3</sup>	1,1 0,55	92,8 92,8	100 100	60 120 60	54 77 30	45 32 51
7	5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ПЭ (из ацетата)	0,54	92,8	100	60	65	112
8	5% FeOCl <sub>2</sub> / ПЭ (из хлорида)	0,89	92,8	100	60	44	46
9	5 % Fe/ ПЭ (из карбонила)	0,45	92,8	100	120	44	45
10	5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ПЭ (из формиата)	0,89	92,8	100	30 60	54 66	113 69
11	10% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	0,89	92,8	100	15 30 60	54 68 76	225 142 81
12	5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	0,89	92,8	100	15 30 60	26 40 48	108 83 50
13	5% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / SiO <sub>2</sub>	0,89	92,8	100	15 30 60	43 50 55	179 104 57
14	5% FeO/ SiO <sub>2</sub>	0,89	92,8	100	15 30 60	22 45 50	92 94 52

*Примечания.* См. примечания к табл. 1.

модификации катализатора, причем тем легче, чем меньше давление кислорода и больше концентрация ДХБ. По-видимому, адсорбция кислорода на оксидных материалах блокирует или уничтожает активные центры и препятствует взаимодействию с ДХБ, а также формированию новой модификации катализатора. С этим предположением согласуется и то, что при повторном использовании активность катализатора возрастает (см. табл. 1, №9). Однако после многократного использования оксидных катализаторов их эффективность падает. Известно [8], что в зависимости от парциального давления кислорода и температуры состав оксидов железа сильно меняется, при снижении давления и увеличении температуры возрастает доля нестехиометрических оксидов  $Fe_{2+x}O_3$ , имеющих дефицитные по кислороду ионы железа. По нашему мнению, именно на таких дефектах осуществляется активированная адсорбция ДХБ, включающая стадию переноса электрона от  $Fe^{II}$  на молекулу ДХБ. Роль электроноакцепторных свойств молекул ДХБ уже обсуждалась применительно к катализу низковалентными комплексами металлов [9]. Координация хлора молекулы ДХБ по вакантному координационному месту иона  $Fe^{II}$  приводит, вероятно, к гомолитическому разрыву связи C–Cl и образованию оксихлорида железа:



Взаимодействие радикала  $R^{\bullet}$  с хлором оксихлорида приводит к восстановлению  $Fe^{III}$  до  $Fe^{II}$  и образованию

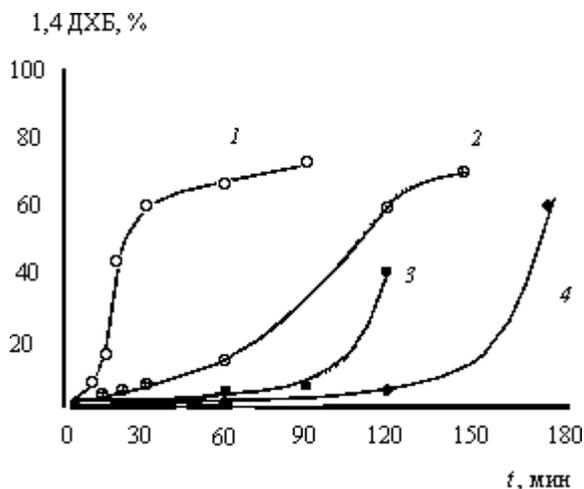
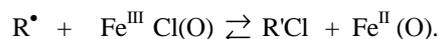


Рис. 1. Кинетические кривые накопления 1,4-ДХБ (раствор в бензоле 1:10) при 100° в присутствии  $Fe_2O_3/SiO_2$  при давлении (мм рт. ст.):  $10^{-2}$  (1);  $10^{-1}$  (2);  $5 \cdot 10^{-1}$  (3); в присутствии наноконструкта Fe в ПЭ в чистом ДХБ при 90° при давлении  $10^{-1}$  мм рт. ст. (4)

либо исходного 3,4-ДХБ, либо продукта изомеризации 1,4-ДХБ (RCl):



Нельзя также исключить возможность изомеризации с участием молекулы ДХБ на центрах  $Fe^{III}$  в окружении хлорид-анионов. Высокая эффективность  $FeCl_3$  в этой реакции известна, в присутствии безводного хлорида железа изомеризация осуществляется количественно уже при комнатной температуре [10].

Выход аллильных радикалов в раствор и их рекомбинация приводят к образованию побочных продуктов, например олигомеров ДХБ. На оксидных катализаторах при больших глубинах превращения в заметной степени происходит отщепление HCl от молекулы ДХБ с образованием  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропренов и их последующая олигомеризация. Кроме того, возможно взаимодействие хлоролефинов с бензолом. Эти процессы на массивных катализаторах в отсутствие кислорода дают до 15–20% хлоропрена и более высококипящих продуктов дальнейших превращений ДХБ и бензола.

Предложенная схема подтверждается тем, что при использовании восстановленных форм катализаторов и наноконструкта, синтезированного из хлорида железа, период индукции и влияние кислорода отсутствуют, а также приведенными ниже результатами исследований состава исходных катализаторов и продуктов их взаимодействия с ДХБ.

#### Взаимодействие оксидов железа с хлоролефинами

Мессбауэровские спектры наноконструктов и ультрадисперсных оксидов, полученных термическим разложением ацетата, формиата (ПЭ) или нитрата железа ( $SiO_2$ ), имеют много общего. Они содержат помимо секстета линий с параметрами, близкими к значениям для  $Fe_2O_3$  (как правило,  $\alpha$ -модификация) [11], дублетные линии с параметрами, соответствующими  $Fe(III)$  в октаэдрическом окружении, которые могут быть отнесены к оксидгидроксиду железа  $FeO(OH)$  [11] или наноразмерному суперпарамагнитному оксиду железа [12]. Соотношение интенсивностей указанных линий сильно зависит от условий синтеза образцов. Дублеты со сходными параметрами присутствуют в спектрах всех исходных катализаторов, исследованных в работе. Мессбауэровские спектры нанесенных оксидов характеризуются более узкими линиями, наблюдаемыми на фоне достаточно протяженного поглощения, очевидно, релаксационной природы. Параметры спектров приведены в табл. 3. В спектре нанесенного катализатора 13 наблюдали резонансный сигнал в виде комбинации двух секстетов, хорошо согласующийся с данными [11] для смешанного оксида  $Fe_3O_4$ , и дополнительный дублет с параметрами, соответствующими кислородсодержащему соединению  $Fe(II)$  в тетраэдрическом окружении. В спектре образца 14 дополнительно присутствует дублет с параметрами, характерными для  $Fe(II)$  в октаэдрическом кислородном окружении.

В спектрах образца № 8 (рис. 2), синтезированного из хлорида железа в ПЭ, дополнительно присутствуют дублетные линии с параметрами близкими к значениям  $\delta = 1,26$  мм/с,  $\Delta = 3,00$  мм/с, полученным для тетрагидрата хлорида железа (II) в работе [13].

Подобные же дублетные линии с параметрами  $\delta = 1,22 \pm 0,01$  мм/с,  $\Delta = 3,00 \pm 0,01$  мм/с, появляются на фоне полос оксида в спектрах массивных и ультрадисперсных оксидов после их прогрева в течение 30 мин при  $100^\circ$  в растворе хлоролефина в бензоле. Пример спектра показан на рис. 3. В образцах катализаторов, прогретых в чистом ДХБ (например, рис. 4), появляются две пары дублетных линий с параметрами, во всех случаях близкими к значениям  $\delta = 1,22 \pm 0,01$  мм/с,  $\Delta = 2,97 \pm 0,01$  мм/с и  $\delta = 1,16 \pm 0,01$  мм/с,  $\Delta = 2,30 \pm 0,01$  мм/с. Первый дублет по своим параметрам близок к описанному выше, вторая пара линий также относится к Fe(II) в продукте взаимодействия оксида железа молекулами ДХБ. По-видимому, в чистом ДХБ происходит более полное восстановление и хлорирование оксида железа, что является причиной снижения активности катализатора.

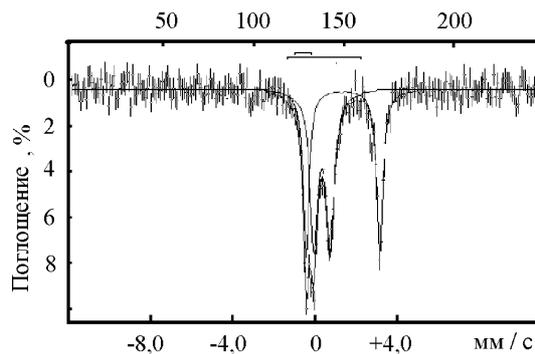
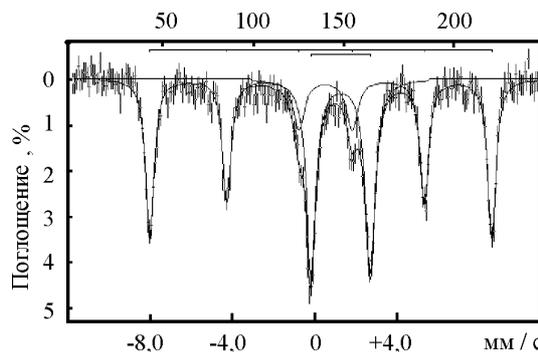
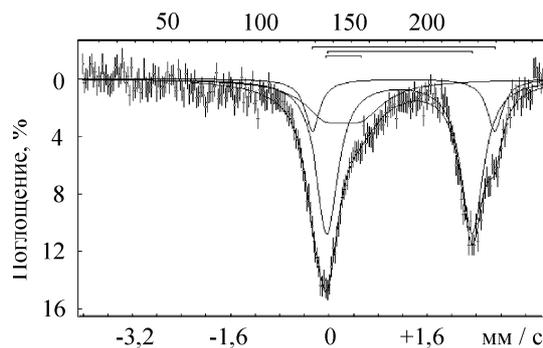
Таким образом, оксидные катализаторы способны отрывать атом хлора от молекулы хлоролефина, вероятно с промежуточным образованием более активных в катализе нестехиометрических оксихлоридов железа. Их медленное формирование в присутствии кислорода приводит к появлению периода индукции на кинетических кривых. Это подтверждается тем фактом, что при использовании катализатора №8, спектр которого уже содержит сигналы с параметрами, близкими к спектрам соединений, образующихся в реакции с хлоролефинами, изомеризация осуществляется без периода индукции.

Кроме того, как видно из табл. 2, при малых глубинах конверсии скорость образования 1,4-ДХБ максимальна на катализаторе №13, содержащем наибольшую долю нестехиометрических оксидов.

Т а б л и ц а 3

Параметры мессбауэровских спектров исходных катализаторов (5 вес. % Fe)

Катализатор	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$H$ , кЭ	Площадь, %
3-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38±0,01	0,18±0,01	515±1	
7-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ПЭ	0,39±0,01	0,18±0,01	502±1	34
	0,37±0,01	0,66±0,01		66
8-FeOCl <sub>x</sub> /ПЭ	0,39±0,01	0,65±0,01		54
	1,22±0,01	2,96±0,01		46
12-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,33±0,01	0,04±0,01	501±1	58
	0,43±0,01	0,72±0,01		42
13-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,28±0,02	0,11±0,03	479±1	24
	0,59±0,02	0,11±0,04		31
	0,42±0,02	0,81±0,04		40
	0,84±0,08	1,64±0,17		5
14-FeO/SiO <sub>2</sub>	0,46±0,01	0,94±0,01		75
	1,05±0,05	0,91±0,05		25

Рис. 2. Мессбауэровский спектр нанокompозита FeOCl<sub>x</sub>/ПЭРис. 3. Мессбауэровский спектр  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после нагревания при  $100^\circ$  в течение 30 мин в растворе ДХБ в бензоле (1:5)Рис. 4. Мессбауэровский спектр нанокompозита FeOCl<sub>x</sub>/ПЭ после нагревания при  $100^\circ$  в течение 30 мин в чистом ДХБ

#### Алкилирование бензола хлоролефинами

Алкилирование бензола хлоролефинами более детально исследовано на примере аллилхлорида, близкого по строению и свойствам к ДХБ. Хлоролефины аллильного типа как алкилирующие агенты могут реагировать с ароматическими углеводородами двояко – подобно хлоралканам или олефинам. Ранее каталитические свойства оксидов железа типа шпинелей были обнаружены в жидкофазном алкилировании бензола бензилхлоридом [14]. В этом процессе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> малоактивен и неселективен.

Т а б л и ц а 4

**Продукты взаимодействия аллилхлорида с бензолом в отсутствие кислорода при катализе массивным оксидом железа ( $T = 100^\circ$ ; время реакции 4 ч; 0,5 мл бензола; 0,1 мл аллилхлорида; 0,05 г  $Fe_2O_3$ ) по данным хроматографического и хроматомасс-спектрометрического анализа**

№	Соединение	Индекс, $I^{SE}$ (50–150 °C)	% <sup>1</sup>	% <sup>2</sup>
1	аллилхлорид	550	18	19
2	бензол	660	–	–
Алкилирование с разрывом связи C–Cl*				
3	2-пропенилбензол	935	39	36
4	1-пропенилбензол ( <i>цис</i> )	960	–	1
5	<b>димер аллилхлорида</b> 5-хлор-4-(хлорметил-1-пентен	988	15	20
6	*1-пропенилбензол ( <i>транс</i> )	1004	4	4
Алкилирование с разрывом двойной связи				
7	2-хлор-1-метилэтилбензол	1126	20	18
8	3-хлорпропилбензол	1176	3	1
9	<b>тяжелые продукты:</b> 1,2-дифенилэтанон 1,1-дифенилпропан и др.	>1250	1	1

Примечания. <sup>1</sup> – по данным хроматографического анализа; <sup>2</sup> – по данным хроматомасс-спектрометрического анализа.

При прогреве растворов исследованных хлоролефинов в бензоле (5:1) при температуре  $100^\circ$  в течение 4 ч в отсутствие кислорода с массивным оксидом железа образуется сложная смесь продуктов, содержащая, как видно из табл. 4 на примере аллилхлорида, продукты алкилирования бензола с разрывом связей C–Cl или C=C хлоролефина, а также значительное количество продуктов димеризации и дальнейших превращений аллилхлорида. На воздухе процесс осуществляется также малоселективно с образованием в тех же условиях за 3 ч около 2% димера аллилхлорида и 10% высококипящих продуктов (индексы Ковача 1300–1600).

В контрольных опытах с использованием в качестве инициатора радикально-цепного процесса перекиси бензоила конверсия аллилхлорида составила около 50%, основным продуктом оказался димер аллилхлорида (20%), кроме того присутствовал диаллил (5%); 20% смеси составили высококипящие продукты (индексы Ковача 1300–1600). Выход пропенилбензола не превышал 5%, продуктов алкилирования с разрывом двойной связи не обнаружено.

Наноразмерные оксиды железа в присутствии кислорода катализируют алкилирование бензола хлоролефинами с образованием только продуктов алкилирования с разрывом связей C–Cl и C=C. Примеры данных по

составу реакционных смесей на разных типах наноразмерных катализаторов представлены в табл. 5. Выход других продуктов во всех случаях не превышал 1%. В отсутствие кислорода с низким выходом (1–5%) образуется 2-пропенилбензол. Только в случае использования катализатора №8, синтезированного из хлорида железа, его выход достигал ~20% за 3 ч превращения при  $100^\circ$ . Образование хлорпропилбензолов не обнаружено и на этом катализаторе.

Как видно из табл. 5, каталитические свойства наноразмерных оксидов железа в алкилировании зависят от состава оксидной фазы, температуры и продолжительности реакции. При этом меняется как активность катализатора (суммарный выход продуктов), так и селективность (соотношение продуктов). В алкилировании с разрывом связи C–Cl наиболее активны катализаторы на основе оксида железа (III). На малых глубинах превращения образуется главным образом продукт алкилирования с разрывом связи C–Cl (2-пропенилбензол), а затем увеличивается содержание продукта разрыва двойной связи аллилхлорида – 2-хлор-1-метилэтилбензола. К преимущественному образованию последнего приводит использование восстановленных форм катализатора, что может быть связано с образованием центров  $Fe^{II}(Cl)$  при взаимодействии  $Fe^{II}$  с хлором молекулы хлоролефина. Действительно, при катализе безводным хлоридом железа (III), обладающим сильной льюисовской кислотностью, алкилирование осуществляется преимущественно с разрывом двойной связи. В сравнительных опытах при  $80^\circ$  селективность по 2-хлор-1-метилэтилбензолу превышала 90% при конверсии аллилхлорида около 50% за 40 мин. Это говорит о том, что высокая активность наноразмерных оксидов в алкилировании с разрывом связи C–Cl, вероятно, не определяется наличием кислотных активных центров. Существующее отличие состава продуктов от смеси, полученной с использованием перекиси бензоила, не оставляет сомнений, что алкилирование, как и изомеризация, осуществляется на наноразмерных оксидах железа не по радикально-цепному механизму.

Таким образом, наноразмерные оксиды железа являются активными и селективными катализаторами превращений хлоролефинов. Сходство в поведении наноконпозитов железа в полимерных матрицах с нанесенными оксидами железа, с одной стороны, и их отличие от массивных и кислотных катализаторов, с другой стороны, позволяют предполагать особую роль высокодисперсной оксидной фазы в реакциях галогенуглеводородов с разрывом связи C–Cl. Возможно, что ее особенности связаны с образованием в присутствии хлоролефинов аллильного строения нестехиометрических оксидов или оксихлоридов железа. Сильное влияние кислорода на активность катализаторов и направление каталитических реакций говорят о сложном характере процессов, протекающих в системе хлоролефин – ароматический углеводород – наноразмерный оксид железа, вероятно, на разных активных центрах нестехиометрических оксидов.

Т а б л и ц а 5

**Сопоставление каталитических свойств наноразмерных оксидов железа в алкилировании бензола аллилхлоридом ( $10^{-3}$  моль) при их соотношении 5:1 в присутствии кислорода**

№	Катализатор	Количество катализатора в растворе, г/мл	T, °C	t, ч	Конверсия аллилхлорида, %	Селективность, %	
						продукт с разрывом связи C–Cl	продукт с разрывом связи C=C
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (12%)	0,025/0,5	110	2	54	50	50
			110	3	72	46	54
6	Fe/SiO <sub>2</sub> (12%)	0,025/0,5	100	2	46	15	85
			110	2	63	32	68
7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ПЭ (5%)	0,075/0,5	100	2	25	100	41
			110	2	71	59	
		0,025/0,5	100	3	28	66	34
			110	3	44	64	36
8	FeOCl <sub>x</sub> /ПЭ (5%)	0,075/0,5	100	2	14	100	–
				3	20	100	
			110	2	33	61	39
			110	4	68	42	58
			120	2	55	53	45
9	Fe/ПЭ (5%)	0,03/0,5	110	3	6	100	
11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (10%)	0,025/0,5	110	4	51	35	65
13	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (5%)	0,050/0,5	110	2	31	23	77
14	FeO/SiO <sub>2</sub> (5%)	0,050/0,5	110	2	43	14	86
15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (15%)	0,033/0,5	110	2	23	48	52
16	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (15%)	0,033/0,5	11	2	41	40	60

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 98-03-32130, № 01-03-32783) и ФЦП «Интеграция» (№ АО114). Исследования методом мессбауэровской спектроскопии проводили на базе Центра коллективного пользования РФФИ по радионуклидной диагностике материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al. // Studies in Surface Science and Catalysis / Ed. B. Delmon and J. T. Yates, Elsevier. Amsterdam. 2000. 130. 12<sup>th</sup> ICC, Part B. P. 941.*
2. *Загорская О.В., Зуфман В.Ю., Ростовицкова Т.Н., Смирнов В.В., Губин С.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 5. С. 854.*
3. *Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. М., 1978. С. 302.*
4. *Козинкин А.В., Власенко В.Г., Губин С.П., Шуваев А.Т., Дубовцев И.А. // Неорган. матер. 1996. 32. С. 422.*
5. *Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В. // ЖФХ. 1992. 66. С. 2712.*
6. *Чернавский П.А., Панкина В.А., Лунин В.В. // ЖФХ. 1996. 70. С. 1016.*
7. *Зломанов В.П. Практикум по неорганической химии. М., 1994. С. 232.*
8. *Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических оксидов. М., 1974. С. 321.*
9. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kokorin A.I. // J. Molec. Cat. A: Chem. 1998. 129. P. 141.*
10. *Ростовицкова Т.Н., Смирнов В.В., Голубева Е.Н. и др. // Химическая физика. 1998. 17. С. 63.*
11. *Oh S.J., Cook D.C., Townsend H.E. // Hyperfine Interactions. 1998. 112. P. 59.*
12. *Суздаев И.П. Динамические эффекты в резонансной спектроскопии. М., 1979. С. 149.*
13. *Goldanskii V.I., Herber R.H. // Chemical Application of Mossbauer Spectroscopy. Academic Press. N.Y.; L., 1968.*
14. *Ghorpade S. P., Darshane V.S., Dixit S.G. // Appl. Catalysis. A: General. 1998. 166. P. 135.*

Поступила в редакцию 12.07.01