

УДК 541.128+541.183+546.49

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ *МОНО-* *И БИС-*ФОРМАЗАНОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

© 2015 г. И. С. Максакова¹, И. Г. Первова¹, Г. П. Белов², И. И. Хасбиуллин^{2,3},
Н. А. Иванова⁴, Е. Н. Фролова⁴, И. Н. Липунов¹

¹Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

E-mail: biosphera@usfeu.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

³Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: khailnaz@yandex.ru

⁴Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

E-mail: biosphera@usfeu.ru

Поступила в редакцию 16.10.2014 г.

На основе бензтиазольных *моно-* и *бис-*формазапов получены металлокомплексы с различным содержанием атомов железа с преимущественно азотсодержащим координационным окружением металла. Состав и строение полученных комплексных соединений железа охарактеризованы методами электронной спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии, электронного парамагнитного резонанса и магнетохимии. Изучены особенности каталитического поведения синтезированных металлхелатов в реакциях жидкофазного окисления сульфидов и в реакции олигомеризации этилена.

Ключевые слова: *бис-*формазапы, формазапаны железа, реакция жидкофазного окисления сульфидов, олигомеризация этилена.

DOI: 10.7868/S0028242115030065

Железосодержащие каталитические системы отличаются высокой активностью и селективностью формирования высших линейных олигомеров этилена при мягких условиях реакции [1–5], что делает их перспективными для применения в индустрии с целью рационального использования исходного сырья. Кроме того, важную роль в каталитическом процессе играют как природа самого лиганда, так и тип заместителей в его составе, которые могут оказывать влияние на ход процесса олигомеризации. Например, присутствие атомов хлора в координационной сфере комплексного соединения оказывает влияние на селективность процесса олигомеризации и активизирует каталитическую способность комплекса [1–5]. Широкий спектр формазапатов металлов как химических объектов хорошо изучены в работе [6]. Каталитические свойства комплексов металлов на основе формазаповых лигандов в реакции олигомеризации этилена ранее были протестированы только для никелевых формазапатов [7]. Каталитическое поведение некоторых формазапана-

тов Fe(II) в реакции олигомеризации этилена в присутствии различных алюминийорганических соединений показано в работах [8, 9].

Тем не менее, особое внимание уделяется железосодержащим комплексам, сформированным на основе формазапов, включающих кислородсодержащие координационные заместители, в которых ион металла способен изменять свою валентность в результате формирования комплексного соединения. Установлено [10], что в присутствии кислородсодержащих координационных заместителей в структуре исходного формазапового лиганда в реакции с солями Fe(III) идет формирование комплексных соединений трехвалентного железа, в то время как для незамещенных формазапов характерно окисление части лиганда до соли тетразолия, что способствует восстановлению Fe³⁺ до Fe²⁺ и образованию формазапатов двухвалентного железа.

В данной работе на описанных ранее лигандах L1, L2, L3 [7] был получен ряд железосодержащих комплексных соединений 1Fe–10Fe. Метокси-

группа R= OCH₃, введенная в структуру как мономерных, так и бис-формазапов, обладает потенциальным координирующим действием по отношению к атому металла [11]. Таким образом, различие в составе и строении, а также структуре координационного окружения металла в значительной степени будет определять каталитическую активность металлхелатов железа в окислительно-восстановительных реакциях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые методы и приборы. Контроль за чистой синтезированных металлокомплексов железа осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на закрепленном слое силикагеля марки Silufol UV-254.

Спектры электронного поглощения в видимой и ближней УФ-областях регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в диапазоне длин волн 250–1000 нм. Для проведения титрования готовили растворы формазапов L1–L3 с концентрацией C_Ф = 3 × 10⁻⁵ моль л⁻¹, для этого аналитическую навеску формазапов L1–L3 растворяли в 25 мл спирта. Приготовленный раствор титровали водным раствором перхлората железа(III) (C_{Fe} = 10⁻³ моль л⁻¹). Спектры поглощения регистрировали после каждого прибавления раствора соли [8].

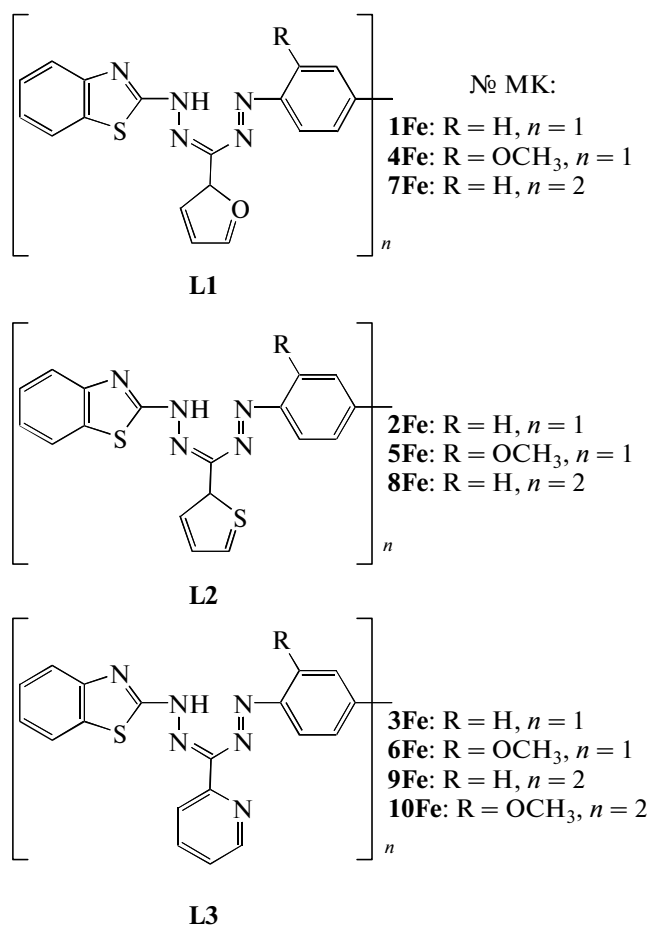
Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе CHN PE2400SII (Perkin Elmer Instruments, США). Анализ на металлы выполняли методом экспресс-гравиметрии на оборудовании ОАО “Химлабприбор” в лаборатории элементного анализа [8].

Масс-спектрофотометрические исследования формазапов и комплексов проводили на жидкостном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 методами химической ионизации при атмосферном давлении и электроспрея с регистрацией положительных и отрицательных ионов. Пробы образцов вводили в масс-спектрометр через хроматограф с диодной матрицей SPD-M10Avr техникой прямого ввода в ионный источник.

Магнитные характеристики соединений измеряли относительным методом Фарадея при температуре 293К.

Измерения электронного парамагнитного резонанса выполнены в X-диапазоне в интервале температур 20–300К на спектрометре EMXplus фирмы Bruker. Параметры спектров и их относительный вклад в суммарный спектр определялись на основании модельных расчетов формы линии с использованием программы “Easyspin”.

Синтез металлокомплексов железа (МК). Синтез исходных формазаповых лигандов осуществляли по методикам представленных ранее [7, 9].



Синтез бис-1-(2-метоксифенил)-3-тиенил-5-(бензотиазол-2-ил)формазапата железа(III) (5Fe). К 0.36 г (0.20 ммоль) формазапа L2, растворенного в ацетоне (30 мл), при нагревании и перемешивании приливали горячий водный раствор (0.019 г/0.10 ммоль) соли Fe(ClO₄)₃ · H₂O. При смешении растворов в зависимости от структуры формазапа наблюдалось резкое изменение окраски от красной и фиолетовой до темно-коричневой, бордовой и зеленой. Полученный комплекс перемешивали в течение 30 мин, затем выдерживали в фарфоровой чашке до удаления растворителя. После чего суспензию отфильтровывали на вакуум-фильтре, промывали теплой водой (~30 ± 2°С) и высушивали при комнатной температуре.

Формазапаты железа(III) 1Fe–4Fe, 6Fe–10Fe синтезировали аналогичным образом.

Характеристики синтезированных формазапов железа 1Fe–10Fe приведены в табл. 1, 2.

Каталитическое окисление раствора сульфида натрия. Каталитическую активность формазапов железа(III) изучали в стандартной установке, состоящей из микрокомпрессора и поглотителя. Аналитическую навеску в количестве 0.0008–0.0009 г (для металлокомплексов 1Fe–6Fe) и 0.0015–0.0017 г (для бис-металлхелатов 7Fe–10Fe) растворяли в

Таблица 1. Характеристика комплексных соединений железа на основе бензтиазолилформазанов

| № МК | Выход, % | $T_{пл}$, °C | λ_{max} (L), нм | λ_{max} (МК), нм | M^+ , m/z (I, %)* | M_r , г/моль |
|------|----------|---------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| 1Fe | 72 | 252 | 470 | 700 | 748 (64) | 748.84 |
| 2Fe | 63 | >250 | 485 | 710 | 780 (100) | 780.94 |
| 3Fe | 67 | 218 | 415 | 680 | 889 (98) | 888.40 |
| 4Fe | 72 | 243 | 490 | 660 | 808 (100) | 808.88 |
| 5Fe | 58 | 197 | 495 | 640 | 840 (100) | 841.00 |
| 6Fe | 71 | 214 | 500 | 740 | 830 (100) | 830.94 |
| 7Fe | 42 | 246 | 500 | 655 | 442.1 (100) | 1443.66 |
| 8Fe | 53 | 191 | 500 | 717 | 438 (90), 642.6 (100) | 1603.92 |
| 9Fe | 39 | 222 | 450 | 705 | 743 (100) | 1698.75 |
| 10Fe | 41 | 226 | 570 | 770 | 830 (100), 696 (67) | 1802.86 |

* В таблице приведены молекулярные пики осколочных ионов с интенсивностью более 20%.

Таблица 2. Характеристика комплексных соединений железа на основе бензтиазолилформазанов

| № МК | Найдено, % | | | | Брутто-формула | Вычислено, % | | | |
|------|------------|------|-------|------|---|--------------|------|-------|------|
| | C | H | N | Fe | | H | C | H | N |
| 1Fe | 57.66 | 3.23 | 18.68 | 7.46 | $(C_{18}H_{12}N_5SO)_2 \cdot Fe$ | 57.74 | 3.24 | 18.71 | 7.48 |
| 2Fe | 55.31 | 3.11 | 17.89 | 7.19 | $(C_{18}H_{12}N_5S_2)_2 \cdot Fe$ | 55.36 | 3.10 | 17.94 | 7.17 |
| 3Fe | 51.17 | 3.19 | 18.88 | 6.28 | $(C_{19}H_{13}N_6S)_2 \cdot Fe \cdot ClO_4^{2-} \cdot H_2O$ | 51.37 | 3.18 | 18.92 | 6.30 |
| 4Fe | 56.24 | 3.50 | 17.25 | 6.95 | $(C_{19}H_{14}N_5SO)_2 \cdot Fe$ | 56.42 | 3.50 | 17.32 | 6.92 |
| 5Fe | 54.30 | 3.35 | 16.59 | 6.64 | $(C_{19}H_{14}N_5S_2O)_2 \cdot Fe$ | 54.27 | 3.36 | 16.66 | 6.66 |
| 6Fe | 60.07 | 3.81 | 19.40 | 6.48 | $(C_{20}H_{15}N_6SO)_2 \cdot Fe$ | 57.81 | 3.65 | 20.23 | 6.73 |
| 7Fe | 60.12 | 3.59 | 19.35 | 3.88 | $(C_{36}H_{25}N_{10}S_2O_2)_2 \cdot Fe$ | 59.90 | 3.50 | 19.41 | 3.88 |
| 8Fe | 55.53 | 3.16 | 17.46 | 6.98 | $(C_{36}H_{22}N_{10}S_4)_2 \cdot Fe_2 \cdot C_2H_5OH$ | 55.41 | 3.15 | 17.47 | 6.98 |
| 9Fe | 53.02 | 2.97 | 19.54 | 3.24 | $(C_{38}H_{24}N_{12}S_2)_2 \cdot Fe \cdot 2ClO_4^{2-} \cdot H_2O$ | 53.73 | 2.85 | 19.79 | 3.29 |
| 10Fe | 55.21 | 3.15 | 19.16 | 2.95 | $(C_{40}H_{29}N_{12}S_2O_2)_2 \cdot Fe \cdot 2ClO_4^{2-}$ | 55.29 | 3.25 | 18.65 | 3.12 |

этанол (5 мл). После полного растворения эту смесь заливали в поглотитель Шота и туда же добавляли раствор $Na_2S \cdot 9H_2O$ (25 мл) с концентрацией 0.3 г/л. Через поглотитель с реакционной смесью при помощи микрокомпрессора в течение 30 мин пропускали воздух. После продувания воздухом отбирали аликвоту (10 мл) из поглотителей и приливали в стаканчик с раствором хлорида меди (15 мл) (концентрация $CuCl_2$ в 5 раз больше концентрации S^{2-} -ионов). В результате смешения растворов происходит реакция и выпадает осадок сульфида меди (CuS) темно-коричневого цвета. Осадок отфильтровывали через бумажный фильтр, а осветленный раствор анализировали на остаточное содержание ионов меди(II) и пересчитывали его на концентрацию сульфид-ионов [12].

Реакция олигомеризации этилена. Толуол очищали по стандартной методике [13], перегоняли над

молекулярными ситами 4–5Å. Для проведения каталитического процесса использовали этилен 99.9 мас. %.

Сокатализатор $Al(C_2H_5)_2Cl$ в гептане дополнительной очистке не подвергался. В качестве среды для приготовления необходимой концентрации алюминийорганических соединений использовали толуол.

Процесс олигомеризации этилена проводили в толуоле в реакторе из нержавеющей стали (0.2 л), снабженном магнитной мешалкой и манометром, с помощью которого контролировали давление этилена. Температуру в реакторе регулировали подачей в рубашку реактора термостатированной воды. Очищенный и продутый инертным газом реактор вакуумировали в течение 1–2 ч при температуре 353 К. В реактор, нагретый до требуемой температуры, подавали расчетное количество

ство растворителя, этилен и последовательно металлическими шприцами по технологии Шленка растворы компонентов каталитической системы – формазаната железа и сокатализатора. Реакцию олигомеризации этилена проводили в течение 1 ч.

Продукты реакции олигомеризации этилена анализировали методом ГЖХ на газовом хроматографе CHROM 5 с ПИД. Разделение смеси компонентов проводили на капиллярной колонке TR-5MS фирмы Thermo Fisher Scientific с привитой фазой – 95% фениленсилоксана и 5% фенилполисилана. Длина колонки 30 м, внешний диаметр 0.25 мм, толщина слоя фазы 0.25 мкм, скорость газа-носителя гелия 15 мл мин⁻¹, воздуха – 100 мл мин⁻¹ и водорода – 25 мл мин⁻¹. Осуществляли программируемый нагрев капиллярной колонки от 40 до 80°C со скоростью 6 град мин⁻¹, и от 80 до 160°C со скоростью 10 град мин⁻¹. Температуру в испарителе и детекторе поддерживали 220°C. Жидкую пробу объемом 0.2 мкл вводили с помощью микрошприца [13].

Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с использованием аппаратно-программного комплекса “Мультихром”. Состав продуктов олигомеризации определяли нормированием площадей пиков к 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристика формазанатов железа(II, III). Известно [14], что формазаны достаточно легко образуют комплексные соединения с ионами переходных металлов. Наглядность процесса комплексообразования хорошо фиксируется методом спектрофотометрического титрования этанольных растворов исходных лигандов водным раствором соли металла, однако ввиду отсутствия формирования четкой спектральной картины титрования нам не удалось детально изучить процесс комплексообразования с ионами железа(III) как для моно-, так и бис-формазанов. Тем не менее, методом прямого синтеза при нагревании согласно методике, описанной в экспериментальной части, формазанаты железа 1Fe–10Fe были выделены в твердом состоянии и охарактеризованы методами элементного анализа, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, магнетохимии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

К сожалению, ввиду аморфности выделяемых в твердом виде синтезированных формазанатов железа(II, III), установить их структуру методом рентгеноструктурного анализа не удалось.

Согласно данным элементного анализа и масс-спектрометрии все металлхелаты железа 1Fe–6Fe на основе моно-формазанов имеют состав L₂M. Результаты магнетохимических исследований ($\mu_{эф}$ = 0 М.Б.) и ЭПР-спектроскопии (на

примере соединений 3Fe, 6Fe) свидетельствует о формировании диамагнитных комплексных соединений 1Fe–6Fe, содержащих атомы железа(II) в низкоспиновом состоянии ($S = 0$). Согласно литературным данным [15, 16], очевидно, происходит формирование комплексных соединений Fe(II) с псевдооктаэдрическим строением координационного узла состава FeN₆, при этом введенная метоксигруппа в *орто*-положение арильного фрагмента не участвует в координации атома железа.

Усложнение молекулы лигандов за счет дублирования формазанового фрагмента привело к получению на их основе комплексных соединений с более разнообразным составом в зависимости от природы заместителя в мезо-положении формазановой молекулы.

Полученные на основе бис-лигандов L3, содержащих пиридинил-заместитель в мезо-положении формазановой цепочки, формазанаты 9Fe, 10Fe парамагнитны ($\mu_{эф}$ = 1.2 М.Б. для соединения 9Fe) и имеют состава L₂M. Спектры ЭПР исследованных образцов 9Fe, 10Fe представляют суперпозицию нескольких типов сигналов (рис. 1).

Сигналы (а) и (b) принадлежат низкоспиновым комплексам ионов Fe(III) со спином $S = 1/2$. Сигнал (с) связан, по-видимому, с существованием в объеме образца некоторого количества свободных радикалов. Сигнал (d) с $g_{эф}$ \cong 4.2 принадлежит высокоспиновым комплексам ионов Fe(III) со спином $S = 5/2$, характеризующимся сильными аксиальными ($D \gg h\nu$) и ромбическими ($E/D \sim 1/3$) искажениями. Результаты расчета параметров спектров (а), (b), (с) и их относительного вклада в суммарный спектр приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Из проведенного рассмотрения следует, что в соединениях 9Fe и 10Fe ионы железа в основном находятся в трехвалентном состоянии и образуют низкоспиновые центры типа (а). Анализ g-факторов спектров (а) низкоспиновых комплексов

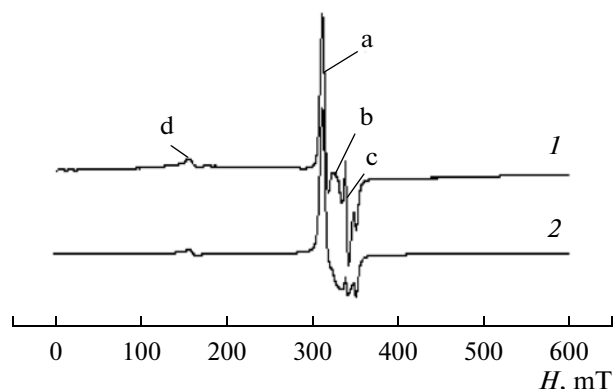


Рис. 1. Спектры ЭПР формазанатов 9Fe (1) и 10Fe (2). $\nu = 9.47$ ГГц; $T = 160$ К.

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР образцов 9Fe и 10Fe

| МК | Спектр (a) | | | Спектр (b) | | | | Спектр (c) | |
|------|-------------|-----------------|-------|------------|-------|-------|-------|------------|-------|
| | g_{\perp} | g_{\parallel} | n_a | g_1 | g_2 | g_3 | n_b | g | n_c |
| 9Fe | 2.175 | 1.937 | 0.62 | 2.110 | 2.045 | 1.937 | 0.34 | 2.00 | 0.04 |
| 10Fe | 2.175 | 1.937 | 0.64 | 2.122 | 2.122 | 1.985 | 0.35 | 2.00 | 0.01 |

n_i ($i = a, b, c$) – весовые коэффициенты спектров типа (a–c) в суммарном спектре.

Таблица 4. Результаты анализа g -факторов низкоспиновых комплексов Fe(III) типа (a) в исследованных соединениях

| МК | g_{\perp} | g_{\parallel} | A | B | C | K | Δ/ξ | $\Delta E_{12}/\xi$ | $\Delta E_{13}/\xi$ |
|-----------|-------------|-----------------|---------|---------|-----|--------|--------------|---------------------|---------------------|
| 9Fe, 10Fe | 2.175 | 1.937 | 0.10906 | 0.99403 | 0.0 | 0.6483 | 2.289 | 6.522 | 7.445 |

A, B, C – коэффициенты волновых функций основного кramerсова дублета, K – коэффициент подавления спин-орбитальной связи, ξ – константа спин-орбитального одноэлектронного взаимодействия, Δ – тетрагональная компонента кристаллического поля, ΔE_{12} и ΔE_{13} – величины соответствующих энергетических интервалов между уровнями орбитального триплетта.

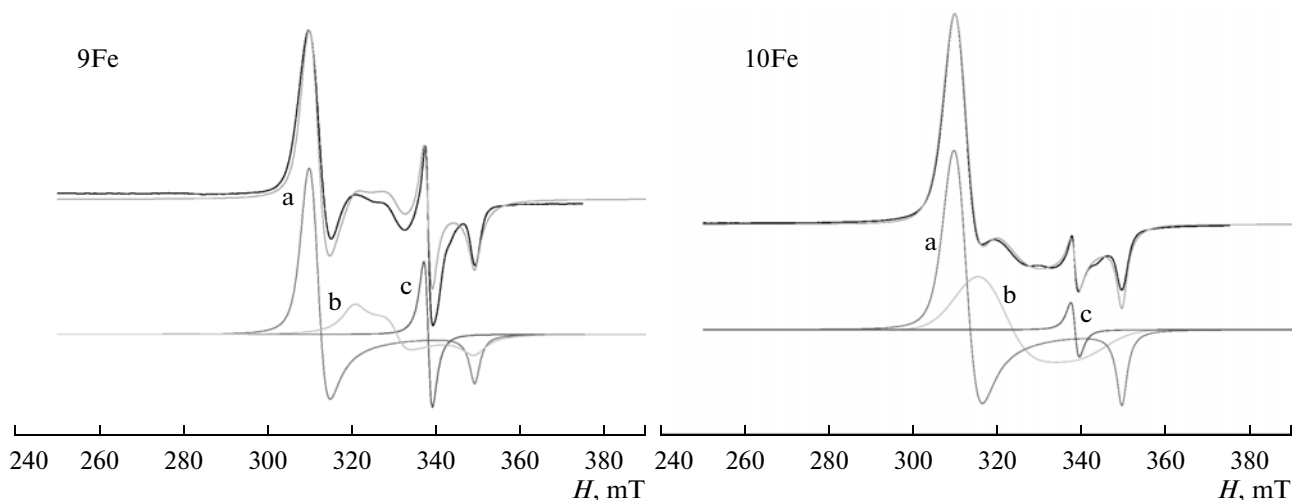
Fe(III) проводился с использованием одноэлектронного приближения в рамках нижнего орбитального триплетта аналогично [16]. Результаты анализа приведены в табл. 4.

Идентичность параметров спектров ЭПР этих центров в обоих соединениях указывает на тождественность образованных ионами железа координационных узлов. Структурные различия в соединениях 9Fe и 10Fe имеют место в достаточно удаленных от иона железа координационных сферах и на параметры кристаллического поля не влияют (в пределах ошибок эксперимента). Низкоспиновое состояние (с неизменными параметрами спектров) сохраняется во всем интервале температур (20–200 К), что свидетельствует об отсутствии спинового перехода. Большая величина коэффициента B в волновой функции основного

кramerсова дублета показывает, что основным состоянием является орбиталь $|d_{xy}\rangle$.

Наличие в ЭПР-спектрах исследуемых образцов центров типа (b) не исключает формирование также комплексных соединений железа, в которых аксиальные позиции занимают хлорат-ионы или молекулы растворителя.

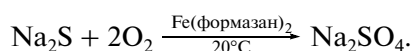
Отмечено, что при взаимодействии в описанных ранее условиях незамещенного *бис*-формаза на L1, включающего фурильный заместитель в мезо-положении, с ионами Fe(III), имеет место формирование парамагнитного комплекса 7Fe трехвалентного железа ($\mu_{\text{eff}} = 2.0$ М.Б.) состава L₂M. Кроме того, использование тиенилсодержащего формаза L2 позволило получить биядерный (L₂M₂) диамагнитный комплекс 8Fe, что под-

**Рис. 2.** Фрагменты спектров ЭПР образцов 9Fe и 10Fe (линия черного цвета – экспериментальный спектр, линия красного цвета – рассчитанный суммарный спектр).

тверждено данными Мессбауэр-спектроскопии и магнетохимии ($\mu_{\text{эф}} = 0$ М.Б.).

Каталитическая активность. Каталитические свойства синтезированных металлхелатов двух- и трехвалентного железа тестировали в реакциях с разным механизмом действия: модельной реакции — жидкофазное окисление сульфидов и в реакции олигомеризации этилена, имеющей промышленное значение.

В присутствии металлсодержащих катализаторов 1Fe–10Fe процесс жидкофазного окисления сульфида натрия при комнатной температуре (20°C) в условиях гомогенного катализа идет по схеме [17]:

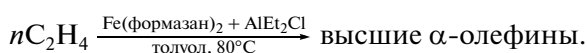


В результате проведенных каталитических испытаний показано, что синтезированные формазабаты железа 1Fe–10Fe проявляют активность в данной реакции, рассчитанные величины степени превращения серы колеблются в пределах 19–42% (т.е. отношение количества серы преобразуемого в сульфаты, в результате реакции, к количеству серы в исходном растворе сульфида).

Среди незамещенных ($R = H$) мономерных бензтиазолилформазабов наибольшая каталитическая активность выявлена для формазабата 3Fe, степень превращения серы для которого составляет 42%. Наличие в структуре молекулы формазабов 4Fe, 5Fe, 6Fe дополнительной группы $R = \text{OCH}_3$ в сравнении с их незамещенными аналогами 1Fe (21%), 2Fe (21%), 3Fe (32%) не оказало существенного влияния на каталитическую активность: 4Fe (24%), 5Fe (22%), 6Fe (32%).

Показатели степеней превращения серы при тестировании *бис*-формазабов в реакции жидкофазного окисления сульфидов сопоставимы с их мономерными аналогами. Наибольшая величина равная 27% отмечена для незамещенного *бис*-комплекса 7Fe.

Реакции этилена, приводящие к образованию димеров, олигомеров и полимеров этилена представляют существенный интерес как в научном плане (новый тип лигандов), так и для химической промышленности. Эти реакции могут приводить к образованию линейных и разветвленных соединений, которые находят применение в различных областях техники и технологии, например, при производстве моющих средств и полиэтилена [18]. При этом процессы олигомеризации с применением преимущественно гомогенных катализаторов на основе металлорганических комплексов, содержащих в своей структуре переходные металлы в сочетании с алюминийорганическими соединениями, являются наиболее распространенными:



В то же время поиск эффективных и селективных каталитических систем до сих пор остается актуальной задачей.

Условиями проведения процесса: $T = 80^\circ\text{C}$; $P = 2.0$ МПа, $C_{\text{Fe}} = 4 \times 10^{-5}$ моль/л, сокатализатор реакции — диэтилалюминийхлорид ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$), являющиеся оптимальными для ранее исследованных в данной реакции формазабов никеля [7, 9].

Кинетические кривые расходования этилена в присутствии каталитических систем на основе ряда синтезированных формазабов железа(II, III) представлены на рис. 3.

Известно [19], что эффективность работы каталитической системы с использованием алюминийорганических соединений в качестве сокатализатора зависит от присутствия в реакционном объеме атомов кислорода, приводящих к их разрушению. Причем негативное влияние могут оказывать как атомы кислорода, входящие в состав растворителей, так и содержащиеся в структуре самого катализатора.

Отмечено, что каталитические системы железа(III) на основе *моно*-формазабов 4Fe–5Fe, содержащих в своей структуре группу $R = \text{OCH}_3$ (рис. 3а), оказались менее активными в сравнении с незамещенными бензтиазолилформазабатами 1Fe–2Fe. В то же время, формазабат 10Fe, содержащий в своей структуре пиридинильный фрагмент, показал самую высокую каталитическую активность и время активного действия катализатора среди *бис*-формазабов железа. Снижение поглощения этилена с течением времени возможно за счет двух факторов: уменьшения парциального давления этилена в реакторе вследствие образования бутенов и гексенов во время реакции и возможного уменьшения активных центров катализатора.

Анализ продуктов реакции методом газожидкостной хроматографии показал (табл. 5), что реакция олигомеризации этилена в присутствии диэтилалюминийхлорида протекает в направлении преимущественного образования α -олефинов (бутен-1, гексен-1) с небольшим содержанием побочных продуктов.

В работе показана возможность осуществления целенаправленного синтеза комплексных соединений Fe(II, III) с разнообразным строением и составом координационного узла (LM_2 , L_2M_2) за счет увеличения дентатности лиганда путем дублирования формазабового фрагмента. При использовании *бис*-лиганда L_2 получен гетерометаллический комплекс 8Fe состава L_2M_2 . Данные различия в пространственной организации координационного узла способствовали установлению корреляции между строением синтезированных металлокомплексов и их активностью в каталитической реакции олигомеризации этилена. Выявле-

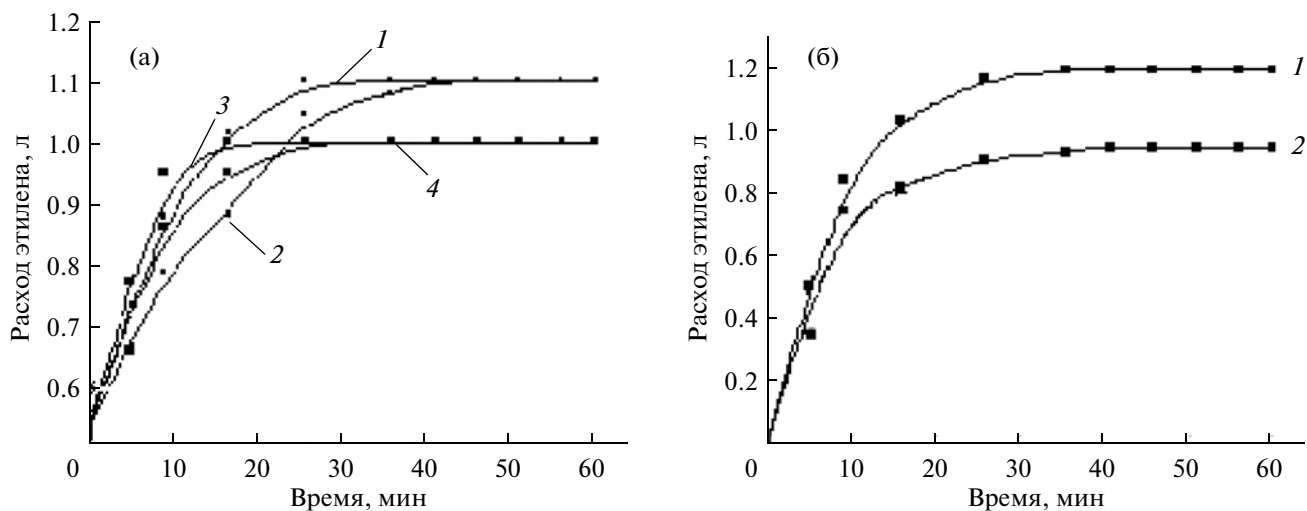


Рис. 3. Кинетические кривые расходования этилена в реакции олигомеризации в присутствии формазанатов железа: а – формазанаты железа на основе *моно*-лигандов: 1 – 1Fe, 2 – 2Fe, 3 – 4Fe, 4 – 5Fe; б – формазанаты железа на основе *бис*-лигандов: 1 – 10Fe, 2 – 9Fe. Условия реакции: $T = 80^{\circ}\text{C}$, $P = 2.0 \text{ МПа}$, $C_{\text{Fe}} = 4 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$, $V_{\text{толуола}} = 60 \text{ мл}$, $\text{Al} : \text{Fe} = 20 : 1 \text{ (моль)}$.

но, что металлокомплексы железа(II, III) при оптимальных условиях проявляют каталитическую активность и селективность в реакции олигомеризации этилена с получением определенного ряда олефинов (бутенов, гексенов). Причем наибольшую каталитическую активность равную 10.39 кг/г Fe · ч проявил именно формазанат на основе *бис*-лиганда (10Fe).

При исследовании каталитических свойств синтезируемых металлокомплексов железа(II, III) для авторов осталась нерешенная задача – это время активного действия катализатора. Активность комплексных соединений Fe(II, III) снижается с течением времени (рис. 3а, б), что может быть связано с разрушением или перестройкой координационной сферы металлокомплексов до полной дезактивации каталитического процесса

при данных условиях реакции. Поэтому именно на подбор наиболее оптимальных условий, позволяющих увеличить как расход этилена, так и на время действия катализатора будут направлены дальнейшие исследования в данном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №11-03-90724-моб_ст, №11-03-00181 и программы № 3 Президиума РАН “Энергетические аспекты глубокой переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья”.

Авторы выражают благодарность Овчинникову И.В. (КФТИ КазНЦ РАН) за помощь в регистрации и обсуждении результатов ЭПР-спектроскопии.

Таблица 5. Каталитическая активность формазанатов железа в реакции олигомеризации этилена ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $P = 2.0 \text{ МПа}$, $C_{\text{Fe}} = 4 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$, $V_{\text{толуола}} = 60 \text{ мл}$, $\text{Al} : \text{Fe} = 20 : 1 \text{ (моль)}$)

| МК | Активность, кг/г Fe · ч | Состав продуктов, мас. % | | |
|------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| | | 1-C ₄ H ₈ | 1-C ₆ H ₁₂ | олефины C ₈ + |
| 1Fe | 9.52 | 42 | 3 | 55 |
| 2Fe | 9.52 | 63 | 25 | 12 |
| 4Fe | 8.66 | 56 | 11 | 33 |
| 5Fe | 8.66 | 29 | 7 | 64 |
| 9Fe | 8.22 | 29 | 71 | — |
| 10Fe | 10.39 | 58 | 42 | — |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gorl C., Englmann T., Alt H.* // Applied Catalysis A: General. 2011. P. 25.
2. *Camacho D.H., Guan Z.* // Chem. Commun. 2010. № 46. P. 7879.
3. *Boudier A., Breuil P.A., Magna L., Rangheard C., Ponthus J., Olivier-Bourbigou H., Braunstein P.* // Organometallics. 2011. № 30. P. 2640.
4. *Hang W., Weidong Y., Tao J., Binbin L., Wenqing X., Jianjiang M., Youliang H.* // Chinese Science Bulletin. 2002. V. 47. № 19. P. 1616.
5. *Xiao T., Zhang S., Kerh G., Hao X., Erker G., Sun W.-H.* // Organometallics. 2011. № 30. P. 3658.
6. *Бузыкин Б.Л., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И.*, Химия формазанов. М.: Наука. 1992. С. 375.
7. *Zaidman A.V., Pervova I.G., Vilms A.I., Belov G.P., Kaumov R.R., Slepukhin P.A., Lipunov I.N.* // Inorganica Chimica Acta. 2011. № 5. P. 29.
8. *Павлова И.С., Первова И.Г., Белов Г.П., Хасбиуллин И.И., Слепухин П.А.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 127 // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 2. P. 127.
9. *Зайдман А.В., Каюмов Р.Р., Белов Г.П., Первова И.Г., Липунов И.Н., Харлампиди Х.Э.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 459 // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 1. P. 450.
10. *Горбатенко Ю.А., Резинских З.Г., Липунова Г.Н., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Слепухин П.А., Липунов И.Н.* // Российский журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 12. С. 2.
11. *Gilroy J.B.* Thesis ... for the Degree of D.Ph, University of Victoria, 2008. P. 248.
12. *Копылова В.Д., Фрумкина Е.А., Мочалова П.А.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 9. № 5. С. 1356.
13. *Хасбиуллин И.И., Белов Г.П., Харлампиди Х.Э., Вильмс А.И.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 6. С. 450 // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 6. P. 442.
14. *Липунов И.Н., Сигейкин Г.И.*, Прогресс в химии формазанов. М.: ООО Издательство "Научный мир", 2009. с. 296.
15. *Первова И.Г., Слепухин П.А., Зайдман А.В., Липунова Г.Н., Липунов И.Н.* // Координационная химия. 2010. Т. 36. № 3. С. 214.
16. *Иванова Т.А., Овчинников И.В., Туранов А.Н.* // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 11. С. 2033.
17. *Астанина А.Н., Фунг Т.Ш., Руденко А.П.* // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28. № 5. С. 1219.
18. *Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потанов С.С.*, Высшие линейные α -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2008. 292 с.
19. *Чирков Н.М., Матковский П.Е.*, Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976. 416 с.