

УДК 544.47

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА В БЕНЗИЛИРОВАНИИ БЕНЗОЛА

© 2017 г. О. И. Верная<sup>1,\*</sup>, И. Н. Кротова<sup>1</sup>, Ю. В. Максимов<sup>2</sup>, Т. Н. Ростовщикова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

<sup>2</sup>Институт химической физики ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

\*E-mail: olga\_vernaya@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2016 г.

Влияние природы носителя на дисперсность, структуру и каталитическую активность оксидов железа, нанесенных на  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  и кремнеземы различной структуры, проанализировано на примере бензилирования бензола. Структура и электронные свойства катализаторов, приготовленных из ацетилацетоната железа, изучены методом мессбауэровской спектроскопии. Показано, что использование носителей  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ , характеризующихся слабым оксид-оксидным взаимодействием, приводит к формированию малых кластеров оксида железа размером 2–10 нм, наиболее активных в катализе.

**Ключевые слова:** оксид железа, алкилирование, катализ, наночастицы, оксидные носители, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.7868/S0028242116050191

Алкилирование по Фриделю–Крафтсу — одна из важных реакций органической химии. Процессы формирования С–С-связи используют для получения высокооктанового топлива, антиокислителей, поверхностно-активных и душистых веществ, этилбензола (исходное вещество в производстве стирола) и других продуктов (например, кумола и тимола). В присутствии гомогенных катализаторов — Льюисовских кислот  $AlCl_3$  и  $FeCl_3$  — реакция протекает по ионному механизму электрофильного замещения. Проблема поиска более щадящего для экологии и удобного в применении гетерогенного катализатора алкилирования остается актуальной. Активными и селективными гетерогенными катализаторами алкилирования по Фриделю–Крафтсу являются соединения железа (оксиды, железосодержащие шпинели, цеолиты и молекулярные сита) [1–4]. По активности они зачастую превосходят катализаторы на основе  $Al^{3+}$ , что подвергает сомнению общепринятый ионный механизм алкилирования. Катион-радикальный механизм бензилирования с промежуточным образованием  $Fe^{2+}$  предложен для хлорида железа, нанесенного на оксид алюминия [5]. Важная роль одновременного присутствия и соотношения ионов  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в обеспечении активности железосодержащих катализаторов алкилирования показана также в работе [6]. Способность оксидов железа к восстановлению определяется главным образом размером частиц и силой их взаимодействия с носителем. Именно она, наряду с

кислотными свойствами и структурой носителя, оказывает влияние на каталитические свойства железосодержащих катализаторов и приводит к сильным зависимостям их активности от размера и структуры оксидной фазы. Поэтому при создании катализаторов на основе оксидов металлов управление их дисперсностью, морфологией и составом является ключевой задачей. Выбор носителя, условий его предподготовки и метода введения железа определяет не только размер, состав, но и степень дефектности образующихся оксидов и играет существенную роль в решении проблемы повышения эффективности катализаторов на основе оксидов металлов [7].

Катализаторы на основе наночастиц  $\gamma-Fe_2O_3$ , нанесенных на кремнеземы различной структуры с использованием раствора ацетилацетоната железа в толуоле, оказались эффективными катализаторами ряда превращений хлоролефинов, включая изомеризацию хлоролефинов аллильного строения, алкилирование бензола аллилхлоридом и бензилхлоридом [8–10]. По активности и стабильности они во всех случаях превосходят катализаторы на основе  $\alpha-Fe_2O_3$ , приготовленные из более распространенного предшественника — нитрата железа. В бензилировании наиболее активными оказались образцы на активированной матрице силикагеля с высоким 18% содержанием железа, в составе которых одновременно присутствуют наночастицы  $\gamma-Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  размером 2–3 нм [10].

С целью анализа влияния природы и подготовки носителя на дисперсность, структуру и каталитическую активность нанесенных оксидов железа, в настоящей работе обобщены данные по бензилированию бензола на железосодержащих катализаторах, приготовленных из ацетилацетоната железа с 5% содержанием железа. В качестве носителей использовали кремнеземы различной структуры, а также оксиды  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  и  $Al_2O_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей использовали: слоистый кремнезем (активированная матрица кремнезема – АМК), приготовленный двухступенчатым кислотным травлением природного минерала вермикулита [10]; силикагель КСК-2 глобулярной структуры без предварительной обработки ( $SiO_2$ ) и после предварительной активации (активированная матрица силикагеля – АМС) однократной обработкой соляной кислотой с последующей промывкой; оксиды циркония ( $ZrO_2$ ), титана ( $TiO_2$ ), цинка ( $ZnO$ ) и алюминия ( $Al_2O_3$ ) без предварительной кислотной обработки.

Синтез катализаторов (Fe/носитель) осуществляли методом пропитки по влагоемкости с последующим высушиванием на воздухе и прогреванием при 673 К в течение 4 ч. В качестве соли-предшественника использовали ацетилацетонат железа  $Fe(acac)_3$  в толуоле. Использование  $Fe(acac)_3$  приводит к формированию на поверхности носителя более активной в активации связи C–Cl  $\gamma$ -модификации  $Fe_2O_3$  [8–10]. Это отличает данную методику от большинства других известных способов нанесения оксидов железа, где на поверхности носителя формируется в основном  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , уступающий по каталитическим свойствам в данном классе реакций с участием хлоруглеводородов  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  [8]. Процентное содержание металла на носителе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре Thermo iCE 3000 AA после растворения железа в концентрированной соляной кислотой. По данным ААС содержание железа в составе катализаторов соответствовало расчетному и составляло 5 мас. % Fe.

Алкилирование бензола бензилхлоридом (БХ) проводили в запаянных на воздухе стеклянных ампулах при перемешивании при температуре 353 К. В ампулу помещали 0.2 мл реакционной смеси, содержащей бензол (8.9 моль/л), БХ (1.75 моль/л) в соотношении 4 : 1 и навеску катализатора 0.005 г ( $C_{Fe} = 0.0022$  моль/л). Специальные опыты, проведенные в аналогичных условиях в отсутствие кислорода, показали, что скорость процесса не зависит от присутствия кислорода.

Взаимодействие бензола с БХ приводит во всех случаях, главным образом, к образованию дифенилметана (ДФМ). Только при высоких степенях

конверсии БХ (98–100%) в продуктах обнаруживали до 0.4% продуктов полиалкилирования.

Сравнение активности различных образцов проводили на основании величины приведенной каталитической активности (ТОФ), рассчитанной по максимальной скорости процесса как:  $TOF = \text{моль ДФМ}/(\text{моль Fe ч})$ .

Хроматографический анализ исходных веществ и реакционных растворов осуществляли методом ГЖХ на хроматографе “КристаллЛюкс-4000” (условия анализа: хроматографическая колонка SE-30,  $l = 3$  м, температура колонки 343 К, детектор – ПИД).

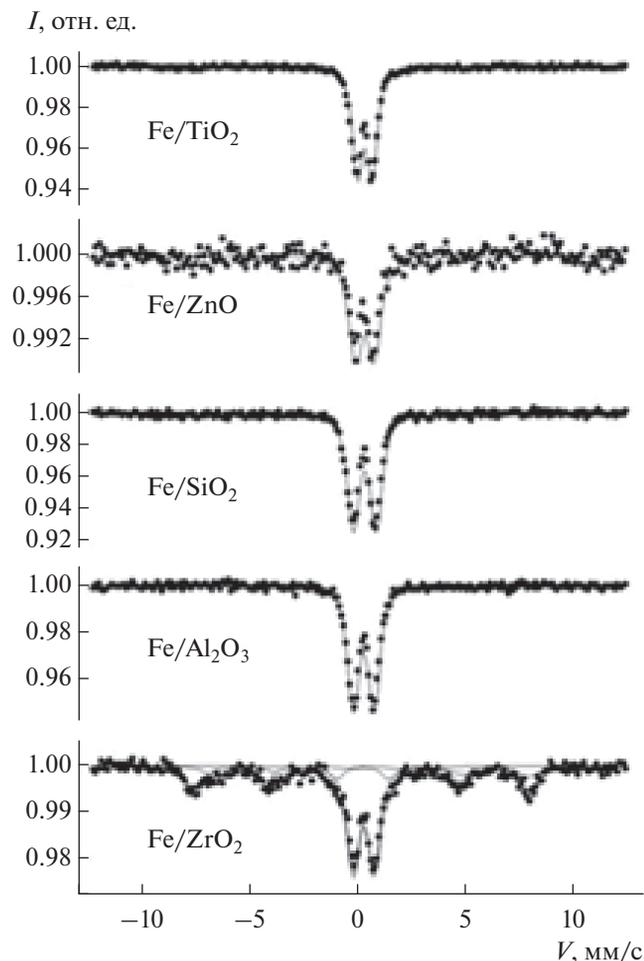
Мессбауэровские спектры  $^{57}Fe$  получены на спектрометре электродинамического типа Wissel (Германия) в интервале температур  $16–300 \pm 0.1$  К с использованием гелиевого криостата фирмы Janis (CCS-850) с температурным контроллером фирмы Lake Shore Cryotronics (332). В качестве источника мессбауэровского излучения использовали  $^{57}Co(Rh)$  активностью 1.1 ГБк. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра магнитной сверхтонкой структуры (СТС) металлического железа. Мессбауэровские спектры обрабатывали стандартными программами МНК (LOREN-ИХФ РАН, NORMOS-Германия) в предположении лоренцевой формы линии.

Определение удельной поверхности проводили методом тепловой десорбции аргона на установке на базе хроматографа Хром 5.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Структура и электронные свойства железосодержащих катализаторов.** Мессбауэровские спектры и магнитные свойства образцов Fe/АМК и Fe/АМС с близким содержанием железа описаны ранее [9, 10]. Согласно данным [9, 10] Fe/АМС включает в основном суперпарамагнитные частицы  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  размером 2–4 нм и дополнительно ~10% нестехиометрического магнетита. Замена носителя на слоистый кремнезем (АМК) приводит к изменению состава активной фазы катализатора. Fe/АМК наряду с 2–4 нм кластерами  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  включает более крупные частицы  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  размером 8–10 нм, а восстановление Fe(III) до Fe(II) в ходе синтеза образцов не происходит. Это связано с большей прочностью взаимодействия оксида железа(III) со слоистой матрицей. В настоящей работе также использована мессбауэровская спектроскопия для анализа различий в составе, структуре и электронных свойствах катализаторов, приготовленных на носителях разных типов.

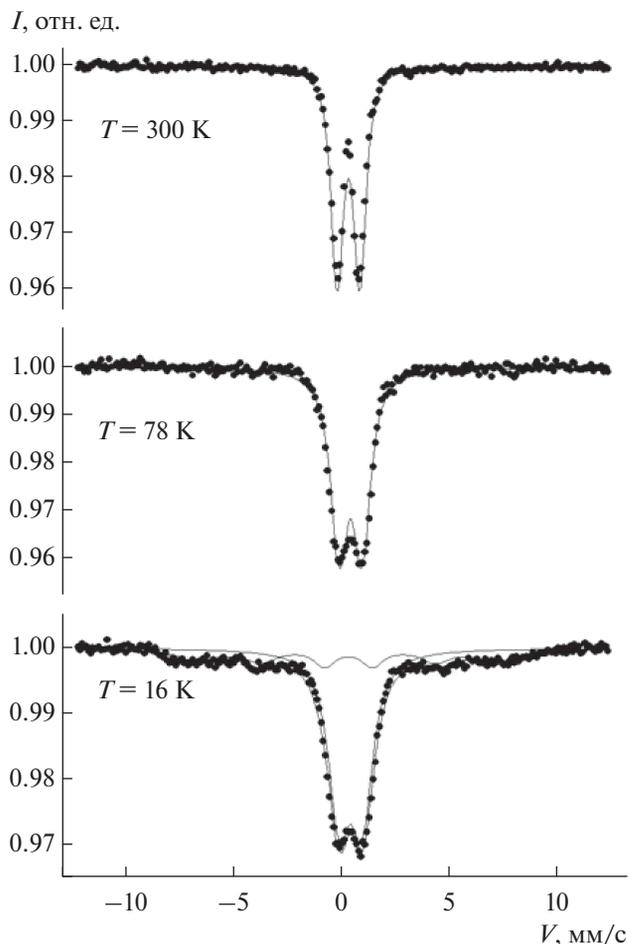
На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры при  $T = 300$  К изученных образцов, а в табл. 1 суммированы параметры спектров. Все спектры исходных катализаторов включают дублет от “парамагнитного” иона железа(III) в высокоспиновом состоянии. Параметры дублетов на рис. 1 типичны как для малых суперпарамагнитных кластеров



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры при  $T = 300$  К форм Fe в образцах Fe/TiO<sub>2</sub>, Fe/ZnO, Fe/SiO<sub>2</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и Fe/ZrO<sub>2</sub>.

оксида железа, так и для изолированного иона железа(III), локализованного на носителе. Наличие суперпарамагнитных кластеров  $\gamma$ -оксида железа размером  $\sim 2\text{--}4$  нм в образце Fe/SiO<sub>2</sub> подтверждает появление в спектре при 16 К (рис. 2) характерных линий магнитной сверхтонкой структуры (СТС). Такие же частицы обнаружены ранее при использовании в качестве носителей кремнеземов АМС и АМК, их присутствие подтверждено дополнительно анализом магнитных свойств образцов [9, 10].

В спектре Fe/ZrO<sub>2</sub> уже при 300 К видны линии магнитной СТС от магнитно-упорядоченных и сравнительно больших ( $\sim 8\text{--}10$  нм) кластеров нестехиометрического магнетита. Можно предположить, что, в отличие от других носителей, в их формировании может играть роль наличие в структуре ZrO<sub>2</sub> межфазных границ двух кристаллических модификаций: моноклинной и тетрагонально-искаженной. По величине квадрупольного расщепления от парамагнитной составляющей спектра (рис. 1,



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры образца 5%Fe/SiO<sub>2</sub> при  $T = 300, 78$  и 16 К.

табл. 1), эта форма близка к параметрам иона Fe(III) на поверхности тетрагонального ZrO<sub>2</sub> [12].

Спектры образца Fe/ZnO (рис. 1) отличаются от остальных аномально малой величиной эффекта Мессбауэра. Это, скорее всего, связано с проявлением динамического эффекта [13], который состоит в том, что “парамагнитные” ионы Fe(III) слабо взаимодействуют с носителем. Обладая большой амплитудой колебаний, они показывают почти на порядок меньшую величину эффекта Мессбауэра по сравнению с другими изученными системами и низкую интенсивность линий в спектрах. Слабое взаимодействие с носителем позволяет предположить, что эти ионы относятся к очень малым кластерам на поверхности оксида железа.

По данным магнитных измерений в интервале 77–300 К тетрагональные кристаллиты Fe/TiO<sub>2</sub> показали “парамагнитное” поведение, подчиняющееся закону Кюри–Вейса [12]. Скорее всего, Fe/TiO<sub>2</sub> содержит “парамагнитные” ионы Fe(III), допирующие поверхностные или приповерхност-

**Таблица 1.** Параметры мессбауэровских спектров<sup>1</sup> при 300 К железосодержащих форм, нанесенных на различные неорганические оксиды

Образец	Форма Fe	$\delta$	$\Delta$	$H_{in}$	A	Источник
		$\pm 0.03$ мм/с		$\pm 0.5T$	$\pm 0.05$	
Fe/TiO <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> -парамагн.	0.38	0.70	–	1.00	Настоящая работа
Fe/ZnO	Fe <sup>3+</sup> -парамагн.	0.34	0.87	–	1.00	
Fe/SiO <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> -парамагн.	0.33	0.96	–	1.00	
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup> -парамагн.	0.31	0.95	–	1.00	
Fe/ZrO <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> -парамагн.	0.34	0.93	–	0.47	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4+<math>\delta</math></sub> (A) <sup>2</sup>	0.30	0.08	48.2	0.34	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4+<math>\delta</math></sub> (B) <sup>2</sup>	0.71	–0.10	45.2	0.19	
Fe/AMK	Fe <sup>3+</sup> -парамагн.	0.33	1.05	–	0.66	Catalysis Today 152 (2010) 48–53
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	–0.06	49.6	0.34	
Fe/AMC	Fe <sup>3+</sup> -парамагн.	0.34	0.87	–	0.89	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4+<math>\delta</math></sub> (A) <sup>2</sup>	0.30	–0.06	46.8	0.06	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4+<math>\delta</math></sub> (B) <sup>2</sup>	0.70	0.00	44.7	0.06	

<sup>1</sup>  $\delta$  – изомерный сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe,  $\Delta$  – квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг,  $H_{in}$  – внутреннее поле на ядре <sup>57</sup>Fe, A – относительное содержание соответствующей формы, <sup>2</sup> A и B – тетраэдрические и октаэдрические позиции нестехиометрического магнетита.

ные слои носителя и образующие димеры или тримеры, но не отдельные суперпарамагнитные кластеры оксида железа.

Температурные измерения на образце Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3) показали, что при  $T = 16$  К ион железа(III) остается “парамагнитным”. Такое поведение можно связать с образованием смешанной шпинели Fe<sub>x</sub>Al<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>, в которой из-за наличия немагнитного иона алюминия магнитная устойчивость оксида понижена. Другими словами, температура магнитного фазового перехода (точка Кюри или Нееля) в образце Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно ниже, чем, например, в образце Fe/SiO<sub>2</sub> (рис. 2). Так, для кубического FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> точка Нееля  $T_N = 8$  К [11].

**Таблица 2.** Удельная площадь поверхности носителей и катализаторов бензилирования бензола

Носитель	Носитель S, м <sup>2</sup> /г,	5% Fe/носитель, S м <sup>2</sup> /г,
ZrO <sub>2</sub>	28	40
ZnO	37	47
SiO <sub>2</sub>	440	380
AMC	145	140
AMK	350	290
TiO <sub>2</sub>	51	42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	160

По данным РФА железосодержащая фаза во всех исследуемых образцах, как и в ранее изученных [8–10], была рентгеноаморфна, что свидетельствует о высокой дисперсности ( $d < 5$  нм) наночастиц оксида железа на поверхности и согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии.

Удельные площади поверхности носителей и катализаторов приведены в табл. 2. Использование носителей с удельной поверхностью 50 и более м<sup>2</sup>/г (SiO<sub>2</sub>, AMC, AMK, TiO<sub>2</sub>) приводит к незначительному снижению их удельной площади поверхности при введении железа. Небольшое увеличение площади поверхности наблюдается при нанесении малых кластеров  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на носители (ZrO<sub>2</sub> и ZnO) с наименее развитой поверхностью (менее 50 м<sup>2</sup>/г). В случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается максимальная потеря площади поверхности (30%), которая, как можно предположить из данных мессбауэровской спектроскопии, связана с изменением структуры поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет образования смешанной шпинели Fe<sub>x</sub>Al<sub>2x</sub>O.

**Алкилирование бензола бензилхлоридом.** Взаимодействие бензола с бензилхлоридом протекает в присутствии всех использованных катализаторов при температурах выше 50°C с образованием ДФМ и выделением хлороводорода. Как отмечено в экспериментальной части, присутствие кислорода не влияет на скорость процесса, в отличие от изученных ранее реакций с участием хлоролефинов аллильного строения [8, 9]. Влияние структуры кремнезема (силикагеля после кислот-

ной обработки – АМС и слоистого кремнезема на основе вермикулита – АМК) на структуру, кислотные свойства нанесенных катализаторов на основе  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и их каталитическую активность в бензилировании изучено в работе [10]. Показано, что на двух исследованных кремнеземах образование ДФМ протекает количественно после продолжительного периода индукции. Активность, рассчитанная по участку максимальной скорости, Fe/АМС после окончания индукционного периода, превосходит Fe/АМК. Это связано, в первую очередь, со структурными особенностями катализаторов, а также, вероятно, с небольшим различием в их кислотных свойствах (АМК обладает несколько большей бренстедовской кислотностью, чем АМС [10]).

В настоящей работе для получения железосодержащих катализаторов использован ряд носителей с широким диапазоном кислотно-основных свойств [14]. Закономерности процесса на всех изученных катализаторах оказались сходными. Во всех случаях количественному образованию ДФМ также предшествовал период индукции (рис. 4). На рис. 5 приведены данные по продолжительности периода индукции и TOF железосодержащих образцов на разных носителях, рассчитанные аналогично [10] по участку максимальной скорости реакции. Видно (рис. 4, 5), что период индукции в зависимости от природы носителя составляет от 20 мин до нескольких часов.

Полученные данные позволяют предположить, что каталитическая активность оксидов железа, нанесенных на неорганические оксиды, определяется целым рядом факторов. Прежде всего, самую высокую TOF 248 моль ДФМ/(моль Fe ч) и минимальный период индукции 20 мин наблюдали для катализатора Fe/SiO<sub>2</sub> с самой развитой поверхностью и промежуточной кислотностью. Причем кислотная обработка силикагеля (Fe/АМС) несколько снижает TOF катализатора до 220 моль ДФМ/(моль Fe ч). Это отличает бензилирование от изученных ранее реакций изомеризации 3,4-дихлорбутенов и алкилирования бензола аллилхлоридом, где кислотная обработка силикагеля повышала эффективность катализа [10]. Малая продолжительность периода индукции (около 20 мин) также характерна для образцов Fe/ZrO<sub>2</sub> и Fe/ZnO, а величина TOF для них близка к Fe/SiO<sub>2</sub> и составляет 241 и 220 моль ДФМ/(моль Fe ч).

В соответствии с литературными [14] и нашими данными [10], использованные в работе носители в порядке возрастания кислотности могут быть расположены в следующий ряд: ZrO<sub>2</sub> < ZnO < SiO<sub>2</sub> < АМС < АМК < TiO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эффективность катализаторов на разных носителях в соответствии с результатами данной работы и предыдущими исследованиями [10] увеличивается в ряду: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≪ TiO<sub>2</sub> < АМК < АМС < ZnO < ZrO<sub>2</sub> < SiO<sub>2</sub>. Видно, что эта последовательность

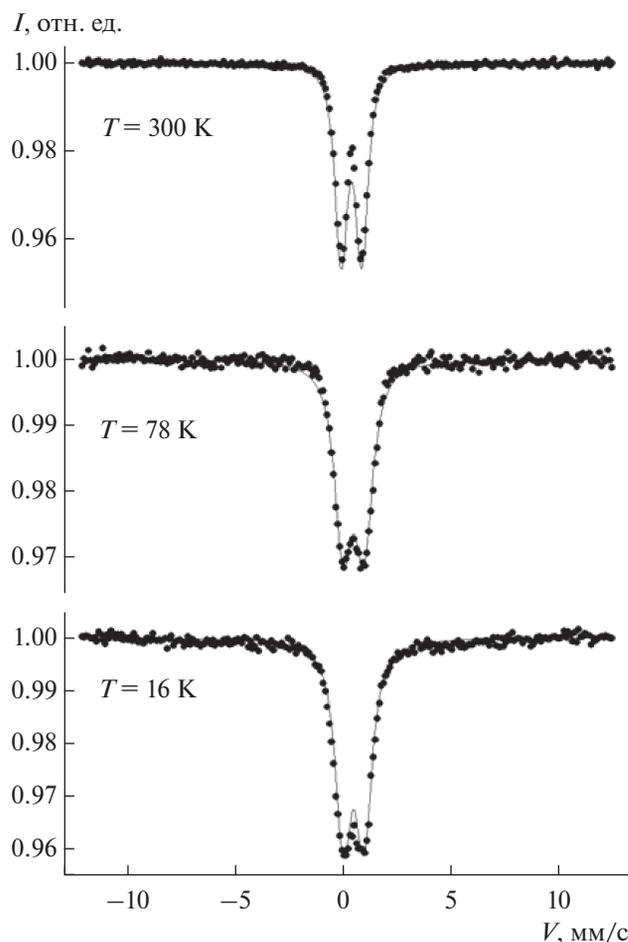


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образца 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T = 300, 78$  и  $16$  К.

практически противоположна ряду усиления кислотных свойств носителя. Таким образом, более высокие кислотные свойства АМК, TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по-видимому, не играют существенной роли в обеспечении каталитической способности, что можно было бы ожидать для ионного механизма алкилирования. В то же время использование в качестве носителей оксидов ZrO<sub>2</sub> и ZnO обладающих относительно низкими кислотными и даже основными свойствами [15], приводит к формированию активных катализаторов Fe/ZrO<sub>2</sub> и Fe/ZnO. Наилучшей эффективности Fe/SiO<sub>2</sub> в катализе может также способствовать высокая величина поверхности силикагеля (табл. 2).

Таким образом, суммируя структурные и кинетические данные, можно заключить, что короткие периоды индукции и высокие значения TOF характерны для образцов, где присутствуют те или иные кластеры оксидов железа со структурой обращенной шпинели и формируются межфазные границы оксид железа–оксид носителя. Это относится также к образцу 5%Fe/ZnO, в котором

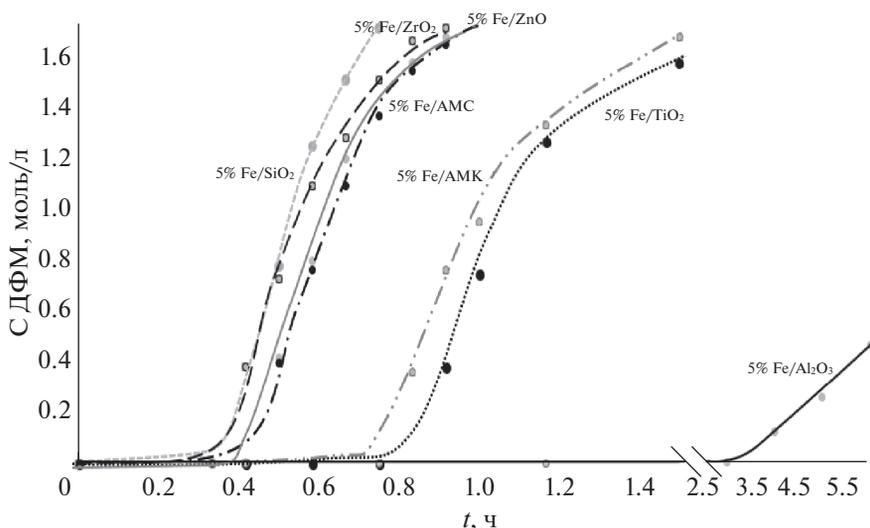


Рис. 4. Кинетические кривые накопления ДФМ в присутствии железосодержащих катализаторов ( $C_{\max \text{ДФМ}} = 1.75$  моль/л,  $C_{\text{Fe}} = 0.0022$  моль/л).

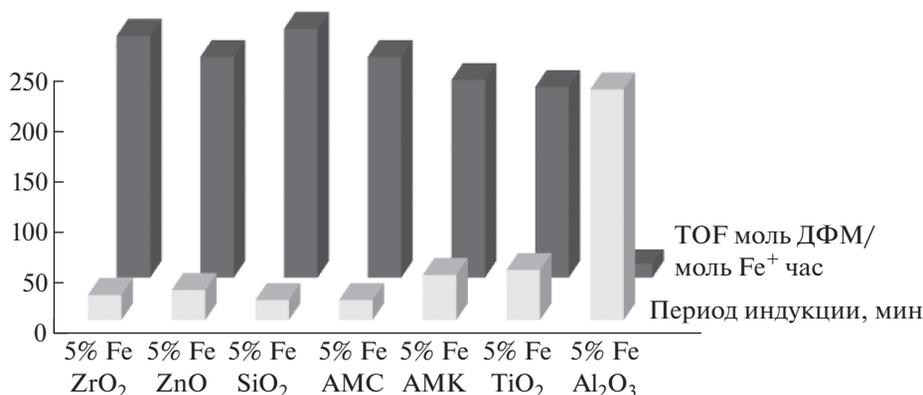


Рис. 5. Влияние природы носителя на длительность периода индукции и TOF железосодержащих катализаторов бензилирования бензола.

наличие anomalно малой величины эффекта Мессбауэра указывает на слабое взаимодействие ионов железа с носителем. Эти ионы, скорее всего, тоже можно отнести к очень малым кластерам оксида железа.

Более низкую каталитическую активность образцов на АМК,  $\text{TiO}_2$  и практически ее полное отсутствие для  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  можно связать с сильным взаимодействием и внедрением ионов железа в структуру носителя. В соответствии с данными мессбауэровской спектроскопии, можно заключить, что сильное взаимодействие нанесенного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к образованию структуры смешанной шпинели  $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . Также в случае  $\text{TiO}_2$  ионы железа включены в поверхностные или приповерхностные слои носителя, и, скорее всего, на его поверхности суперпарамагнитные кластеры оксида железа не образуются.

Роль малых кластеров нестехиометрических оксидов железа со структурой обращенной шпинели

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита в реакциях с участием хлоруглеводородов обсуждалась в работах [9, 10]. Показано, что в реакционных условиях оксиды железа(III) на поверхности катализаторов переходят в малоактивный хлорид железа(II). Однако частичное восстановление ионов  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$  способствует росту активности оксидов железа. Таким образом, способность к восстановлению  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$  определяет как эффективность, так и стабильность действия катализаторов и зависит от размера и структуры нанесенного оксида и характера его взаимодействия с носителем. Восстановление более 50%  $\text{Fe(III)}$  приводит к практически полной дезактивации катализатора.

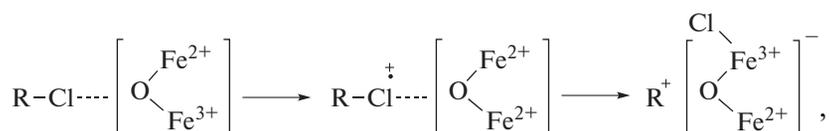
Можно предположить, что в алкилировании бензола одновременное присутствие в составе катализатора  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ , например, наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и нестехеометрического магнетита в случаях  $\text{Fe}/\text{ZrO}_2$  и  $\text{Fe}/\text{AMC}$ , благоприятно для катализа. Также активными в катализе бензилирования бен-

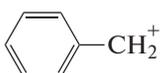
зола оказались образцы (Fe/ZnO, Fe/АМК, Fe/SiO<sub>2</sub>, включающие наночастицы γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые могут частично восстанавливаться в условиях синтеза под действием хлоруглеводородов. Этому способствуют следующие факторы: близкая структура обратной шпинели у γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнетита; слабое взаимодействие Fe(III) с носителем, не приводящее к включению ионов железа в поверхностные или приповерхностные слои носителя оксида, а способствующее формированию на поверхности носителя кластеров оксида железа

Усиление каталитической активности оксида железа, нанесенного на ZrO<sub>2</sub>, может быть дополнительно обусловлено большей дефектностью таких образцов. Это связано с наличием различных типов дефектов на поверхности носителя из-за присутствия небольшого количества тетрагональной мо-

дификации ZrO<sub>2</sub> в дополнение к моноклинной [16]. На основании близости параметров мессбауэровских спектров образцов к значениям, характерным для иона Fe(III) на поверхности тетрагонального ZrO<sub>2</sub> [12], можно заключить, что формирование оксида железа происходит в данном случае на границе двух фаз, что увеличивает дефектность частиц и повышает эффективность катализа.

Тот факт, что каталитическая активность оксидов железа в алкилировании хлоруглеводородами коррелирует с одновременным наличием Fe(III) и Fe(II) в составе катализаторов, позволяет предполагать окислительно-восстановительный механизм алкилирования бензилхлоридом через промежуточное образование катион-радикала по схеме:



где R<sup>+</sup> 



Использование носителей SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, АМС, не обладающих ярко выраженными кислотными свойствами и характеризующихся слабым оксид-оксидным взаимодействием с нанесенными оксидами, способствует формированию в ходе синтеза катализаторов из ацетилацетоната железа или под действием реагентов малых кластеров оксидов железа со структурой обращенной шпинели, включающих одновременно ионы Fe(III) и Fe(II). Такие катализаторы характеризуются лучшей активностью в алкилировании бензола бензилхлоридом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hentit H., Bachari K., Ouali M.S., Womes M., Benaichouba B., Jumas J.C. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. 275. № 1–2. P. 158.
- Jäger B., Wermann A., Scholz P., Muller M., Reislöhner U., Stolle A., Ondruschka B. // Applied Catalysis A: General. 2012. 443–444. № 1–2. P. 87.
- Mravec D., Michvocik M., Hronec M., Moreau P., Finiels A., Geneste P. // Catal. Lett. 1996. 38. № 3–4. P. 267.
- Shrigadi N.B., Shinde A.B., Samant S.D. // Appl. Catal. A: General. 2003. 252. № 1. P. 23.
- Salavati-Niasari M., Yasanalian J., Najafian H. // J. Molec. Catalysis A: Chemical. 2004. 209. № 1–2. P. 209.
- Benaichouba B., Busseri P., Vedrine J.C. // Appl. Catal. A: General. 1995. 130. № 1. P. 31.
- Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2010. 79. № 8. С. 758.
- Tsodikov M.V., Rostovshikova T.N., Smirnov V.V., Kiseleva O.I., Maksimov Y.V., Suzdalev I.P., Ikorskii V.N. // Catalysis Today. 2005. 105. № 3–4. P. 634.
- Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И., Смирнов В.В., Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Прусаков В.Е., Цодиков М.В., Икорский В.Н. // Изв. АН. Сер. Химия. 2006. № 10. С. 1705.
- Rostovshchikova T., Smirnov V., Kiseleva O., Yushchenko V., Tsodikov M., Maksimov Y., Suzdalev I., Kustov L., Tkachenko O. // Catalysis Today. 2010. 152. № 1–4. P. 48.
- Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковская А.М. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 677.
- Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Tsodikov M.V., Kugel V.Ya., Bukhtenko O.V., Navio J.A. // J. Mol. Cat. A. 1996. 105. № 3. P. 167.
- Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Под ред. Гольданского В.И. М.: Мир, 1970. 502 с.
- Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. С. 679.
- Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Лисичкина Г.В. М: Физматлит, 2003. С. 58.
- Firsova A.A., Khomenko T.I., Silchenkova O.N., Korchak V.N. // Kinetics and Catalysis. 2010. 51. № 5. P. 299.