



VI Семинар памяти профессора Юрия Ивановича Ермакова

28 июня-02 июля 2021 года

**пос. Листвянка,
Иркутская область
Россия**

**Гомогенные и закрепленные
металлокомплексные катализаторы
для процессов полимеризации и
нефтехимии**

**СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

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

Байкальский Музей Иркутского научного центра
Сибирского отделения Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский государственный университет»

Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева, Новосибирское отделение



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА**



Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии

**VI Семинар, посвящённый памяти профессора Ю.И. Ермакова
28 июня - 02 июля 2021 г.,
пос. Листвянка, Иркутской области**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Новосибирск
ИК СО РАН
2021

УДК 544.478 + 665.6
ББК Г544.33я431 + Л114.1я431
Г64

Г64 **Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии.** VI Семинар, посвященный памяти Ю.И. Ермакова [Электронный ресурс] : сборник тезисов докладов, 28 июня – 02 июля 2021 г., пос. Листвянка, Иркутской области / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2021.
URL: <http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2021/Abstracts-Ermakov-2021.pdf>
ISBN 978-5-906376-36-7

В надзаг.:

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

*Байкальский Музей Иркутского научного центра
Сибирского отделения Российской академии наук*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский государственный университет»*

Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева, Новосибирское отделение

Сборник тезисов включает тезисы пленарных, ключевых лекций и устных докладов.

Основные научные направления:

- Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы и каталитические композиции, образующиеся из нанесенных комплексов металлов, для процессов нефтехимии.
- Каталитическая полимеризация олефинов и диенов с использованием гомогенных и нанесенных металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов и нанесенных катализаторов циглеровского типа.

УДК 544.478 + 665.6
ББК Г544.33я431 + Л114.1я431

ISBN 978-5-906376-36-7

© Институт катализа СО РАН, 2021

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Бухтияров Валерий Иванович, академик РАН

ИК СО РАН

Новосибирск

Сопредседатель

Захаров Владимир Александрович, д.х.н.

ИК СО РАН

Новосибирск

Члены программного комитета:

Альперн Вениамин Давыдович

ПАО «СИБУР Холдинг»

Анаников Валентин Павлович, академик РАН

ИОХ РАН

Москва

Воскобойников Александр Зельманович, д.х.н.

МГУ

Москва

Дуплякин Валерий Кузьмич[†], д.х.н.

ЦНХТ ИК СО РАН

Омск

Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н.

ИХХТ СО РАН

Красноярск

Лавренов Александр Валентинович, д.х.н.

ЦНХТ ИК СО РАН

Омск

Локтева Екатерина Сергеевна, д.х.н.

МГУ

Москва

Максимов Антон Львович, член-корр. РАН

ИНХС РАН

Москва

Новокшонова Людмила Александровна, д.х.н.

ИХФ РАН

Москва

Седов Игорь Владимирович, к.х.н.

ИПХФ РАН

Черноголовка

Талзи Евгений Павлович, д.х.н.

ИК СО РАН

Новосибирск

Тутов Сергей Владимирович

ПАО «СИБУР Холдинг»

Шмидт Александр Фёдорович, д.х.н.

ИГУ

Иркутск

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Лихолобов Владимир Александрович, член-корр. РАН

ИК СО РАН

Новосибирск

Заместитель председателя

Мацько Михаил Александрович, к.х.н.

ИК СО РАН

Новосибирск

Члены организационного комитета:

Купчинский Александр Борисович, к.б.н.

БМ ИНЦ СО РАН

Иркутск

Колегов Александр Михайлович

ИГУ

Иркутск

Вильмс Алексей Иванович, к.х.н.

ИГУ

Иркутск

Старцева Людмила Яковлевна

ИК СО РАН

Новосибирск

Шляпин Дмитрий Андреевич, к.х.н.

ЦНХТ ИК СО РАН

Омск

Секретарь

Клюса Марина Александровна

ИК СО РАН

Новосибирск

Спонсоры и партнеры Семинара

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР
ООО «СИБУР»

СИБУР

СПОНСОРЫ
ООО «Иркутская нефтяная компания»



Polymer Char



*Лучшие решения
для вашей лаборатории*

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПАРТНЁР



ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ПРОГРАММ
Группа РОСНАНО



**VI семинар памяти профессора
Юрия Ивановича ЕРМАКОВА**

28 июня – 2 июля 2021 года
Пос. Листвянка Иркутской обл.

**Гомогенные и закрепленные
металлокомплексные катализаторы
для процессов полимеризации и нефтехимии**

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ БАЗОВЫХ МОНОМЕРОВ C₂-C₄: СРАВНЕНИЕ МАРШРУТОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Бухтияров В.И., Соболев В.И.

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.*

E-mail: vib@catalysis.ru

Основной способ получения базовых мономеров современной нефте- и газохимии – этилена, пропилена, бутадиена – базируется на пиролизе углеводородного сырья. Несмотря на отлаженность технологии процесса, он не свободен от ряда ограничений и недостатков, среди которых следует отметить огромную энергоемкость производства, термодинамические ограничения на выход целевого продукта, зависимость соотношения C₂/C₃/C₄ от природы исходного сырья. Для решения означенных проблем предлагаются процессы каталитического дегидрирования соответствующего углеводорода (этан, пропан или бутен), реализующиеся как в отсутствии (неокислительное дегидрирование), так и при наличии (окислительное дегидрирование) кислорода. Введение кислорода в реакционную смесь процесса дегидрирования сказывается как на условиях проведения, так и на показателях процесса.

В предлагаемом докладе будут рассмотрены новые катализаторы и процессы, разрабатываемые в Институте катализа СО РАН, для получения C₂-C₄ олефинов с использованием реакций (неокислительного) дегидрирования и окислительного дегидрирования этана, пропана и бутена. Будет представлен сравнительный анализ результатов таких исследований с точки зрения выбора катализатора, технологического оформления процесса, обеспечивающего оптимальные показатели в получении этилена, пропилена, бутадиена для последующей практической реализации. Будет показано, что природа исходного углеводорода в значительной степени определяет выбор в пользу дегидрирования, окислительного дегидрирования или их совместного использования.

В дополнение будут представлены перспективные подходы к реализации каталитических процессов превращения этилена в пропилен, и получения бутенов.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ: ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ГОМОГЕННЫМИ И ЗАКРЕПЛЕННЫМИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Анаников В.П.

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва,
119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 47

E-mail: val@ioc.ac.ru; <http://AnanikovLab.ru>

Динамический катализ комплексами и наночастицами переходных металлов, нанесенными катализаторами, а также собственная каталитическая активность углеродных центров на поверхности, составляют универсальный и гибкий инструмент для решения задач тонкого органического синтеза [1-3].

Открытие фундаментальной роли динамических явлений в катализе поменяло представление о функционировании катализаторов [4]. Исследование динамических каталитических систем имеет ключевое значение для создания катализаторов нового поколения, обладающих свойствами динамической подстройки и пригодных для решения широкого круга практически важных задач.

В настоящем докладе анализируются современные исследования динамических каталитических систем, и в первую очередь роль обсуждается результаты исследований механизмов каталитических реакций. Обсуждается вопросы интеграция передовых методов контроля типа каталитических систем [5], визуализации процессов с участием наноразмерных систем [6,7] и соответствие принципам устойчивого развития [8,9]. Важное значение имеет сравнение катализаторов на основе никеля и палладия и выбор оптимальных каталитически активных центров.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-13-00460.

Литература

- [1] Gordeev E.G., Pentsak E.O., Ananikov V.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 8, 3784.
- [2] Sakharova L.T., Gordeev E.G., Eremin D.B., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, **2020**, 10, 9872;
- [3] Karlinskii B.Ya., Kostyukovich A.Yu., Kucherov F.A., Galkin K.I., Kozlov K.S., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, **2020**, 10, 11466.
- [4] Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P. "Transition metal "cocktail"-type catalysis", *Curr. Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2021**, 100502. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100502>
- [5] Pentsak E.O., Eremin D.B., Gordeev E.G., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, **2019**, 9, 3070.
- [6] Kashin A.S., Ananikov V.P., *Nature Rev. Chem.*, **2019**, 3, 624.
- [7] Kashin A. S., Degtyareva E. S., Eremin D. B., Ananikov V. P., *Nature Commun.*, **2018**, 9, 2936.
- [8] Egorova K.S., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 12150.
- [9] Kashin A.S., Galkin K.I., Khokhlova E.A., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 2161.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ И НАНОЧАСТИЦЫ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПОЛИМЕРНЫХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ

Максимов А.Л.^{1,2}

*¹ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 29
E-mail: max@ips.ac.ru*

*²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Химический факультет,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

Создание каталитических систем, сочетающих в себе высокую активность и селективность металлокомплексов и наночастиц металлов с простотой отделения катализатора от продуктов реакции привлекает внимание исследователей уже в течении длительного периода времени. Реализованные в настоящее время в промышленности подходы включают в себя использование двухфазных каталитических систем (гидроформилирование пропилена, получение н-октанола с применением соответственно комплексов родия и палладия с сульфированными фосфинами), использованием полимер-иммобилизованных катализаторов (карбонилирование метанола с применением родиевых систем, гидроформилирование олефинов с применением фосфорсодержащих пористых полимеров). Как тот, так и другой подход позволяют создавать каталитические системы, которые бы обладали высокой регио- и субстратной селективностью за счет введения лигандов и материалов, способных к супрамолекулярному взаимодействию с субстратами. «Настройка» такого взаимодействия позволяет конструировать новые каталитические системы на основе комплексов и наночастиц переходных металлов. В докладе будут представлены примеры использования нескольких типов таких систем на основе дендримерсодержащих «сеток» и гибридных материалов, циклодекстринов, полиароматических пористых каркасов и других типов пористых полимеров для реакций селективного гидрирования, гидроформилирования, карбонилирования, окислительного обессеривания и др. Будут обсуждены возможности модификации такого рода материалов функциональными группами, различные варианты иммобилизации металлокомплексов и наночастицы металлов с применением таких материалов, достоинства и недостатков получаемых катализаторов и возможностей их использования для процессов нефтехимии.

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СОСТАВЕ И ФУНКЦИОНИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НАНЕСЕННЫХ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Захаров В.А.

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.
E-mail: zva@catalysis.ru*

В лекции будут представлены результаты исследований, выполненных в последние годы в лаборатории каталитической полимеризации Института катализа по ряду направлений, касающихся процессов формирования и состава активных центров нанесенных титанмагниевого катализаторов для полимеризации олефинов, выявления роли алюминийорганического сокатализатора в обратимых процессах превращений активных центров в условиях полимеризации и установления связи между составом полицентровых ТМК и распределением активных центров по их стереоспецифичности. Соответственно, лекция включает три раздела.

1. Идентификация мооядерных соединений Ti^{3+} в качестве активных центров полимеризации этилена и пропилена.
2. Роль алюминийорганического сокатализатора в процессах обратимых превращений активных центров ТМК в условиях полимеризации, определяющих ряд важных кинетических особенностей процесса полимеризации этилена.
3. Установление связи между составом полицентровых ТМК и распределением активных центров по их стереоспецифичности в полимеризации пропилена и образовании полипропилена с различной молекулярной массой.



**VI семинар памяти профессора
Юрия Ивановича ЕРМАКОВА**

28 июня – 2 июля 2021 года
Пос. Листвянка Иркутской обл.

**Гомогенные и закрепленные
металлокомплексные катализаторы
для процессов полимеризации и нефтехимии**

СОДЕРЖАНИЕ

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ, СКОРОСТЬ-ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ, ОБРАТИМЫХ И КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ СТАДИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ. ОТ АНАЛИЗА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ К АНАЛИЗУ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Видяева Е.В., Лагода Н.А.

*ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.*

E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Установление тонких деталей механизмов каталитических реакций всегда представляет собой сложную исследовательскую задачу из-за протекания в реакционной системе множества последовательно-параллельных процессов с участием активных и неактивных форм катализатора внутри и за пределами каталитических циклов. Вследствие взаимопревращений различных форм катализатора их концентрации в ходе реакции могут становиться нестационарными. Такая особенность приводит к тому, что использование методов исследования, базирующихся на анализе каталитической активности (скорости реакции), приводит к получению результатов, не поддающихся однозначной интерпретации, так как значение каталитической активности зависит и от концентрации, и от природы каталитически активных соединений. В качестве альтернативного подхода к установлению фундаментальных особенностей функционирования каталитических систем нами было предложено применение комплекса методов, использующих в качестве основного оцениваемого параметра не каталитическую активность, а дифференциальную селективность (ДС) реакции, определяемую по ее фазовым траекториям, что позволяет избежать процедуры дифференцирования традиционных кинетических экспериментальных данных [1, 2]. В отличие от каталитической активности, величина ДС катализатора не зависит от его концентрации, а определяется исключительно его природой. Следовательно, результаты исследования закономерностей ДС реакции не подвержены влиянию нестационарности концентраций различных форм катализатора. При этом оптимальной является оценка ДС по продуктам превращения двух близких по химической природе конкурирующих субстратов, поскольку такой вариант позволяет уверенно говорить об одинаковых механизмах образования продуктов реакции, используемых для расчета

величины ДС. Кроме того, поскольку величина ДС определяется относительно небольшим набором селективность-определяющих элементарных стадий [1], использование различных типов конкурирующих субстратов и реагентов обеспечивает уникальную возможность исследования природы отдельных элементарных стадий каталитической реакции и участвующих в них интермедиатов.

В докладе обсуждаются результаты применения предложенного комплекса кинетических подходов на примере нескольких представителей семейства реакций сочетания арилгалогенидов, таких как реакции Мицороки-Хека, Сузуки-Мияуры, а также прямого арилирования индола арилгалогенидами, катализируемых палладием. Анализ закономерностей ДС в условиях конкуренции пар арилгалогенидов или пар нуклеофилов (алкенов, арилборных кислот или индолов, соответственно), а также дифференциальной региоселективности по региоизомерным продуктам реакции Мицороки-Хека и реакции прямого арилирования позволили установить ряд ключевых особенностей механизмов функционирования их каталитических систем. В частности, обсуждаются данные об относительных вкладах в катализ гомогенных и гетерогенных форм палладия при использовании в перечисленных реакциях различных типов субстратов, природе быстрых, обратимых и скорость-определяющих стадий их каталитических циклов. Кроме того, получены уникальные экспериментальные свидетельства, указывающие на протекание «классических» реакций кросс-сочетания Мицороки-Хека и Сузуки-Мияуры по нелинейному механизму так называемого «кооперативного» катализа с участием двух различных палладийсодержащих интермедиатов в образовании продуктов реакции, ранее предложенному для реакции прямого арилирования гетероароматических соединений [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-13-00051).

Литература

1. А.Ф. Шмидт, А.А. Курохтина, Е.В. Ларина, *Кинетика и Катализ* 2019, **60**, 555.
2. A.F. Schmidt, A.A. Kurokhina, E.V. Larina, *Cat. Sci. Technol.* 2014, **4**, 3439.
3. Y. Tan, F. Barrios-Landeros, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 3683.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ХЛОРИРОВАННЫХ МИКРОЭКТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Локтева Е.С.

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, 119991, ГСП-1,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
E-mail: e.lokteva@rambler.ru*

Хлорированные органические соединения (ХОС) входят в число наиболее опасных экотоксикантов. Они обладают канцерогенными и тератогенными свойствами, накапливаются в пищевых цепях, с трудом поддаются биологическому разложению [1]. Многие из них имитируют структуру половых гормонов и нарушают гормональные функции организма. Тем не менее, продолжается использование ХОС во многих отраслях промышленности, в быту, в качестве интермедиатов в химическом синтезе и т.д. В последнее время фокус внимания переместился от переработки значительных запасов хлорированных экотоксикантов, накопленных за предыдущие годы использования, к очистке стоков и вод, содержащих микроколичества хлорированных веществ (микроэкотоксиканты). Особый ущерб природе и человеку могут наносить хлорфенолы и хлорированные компоненты лекарственных средств, обладающие по определению высокой биологической активностью. Предложены биологические, химические и электрохимические способы их утилизации. Среди химических способов востребованным является каталитическое гидродехлорирование (ГДХ), позволяющее провести утилизацию в мягких условиях и избежать образования более токсичных побочных продуктов утилизации (фосген, диоксины).

Анализ литературных данных показывает перспективность использования биметаллических катализаторов, включающих палладий, для утилизации микроэкотоксикантов. Детальное исследование механизмов их действия при переработке разбавленных водных растворов микроэкотоксикантов – важная фундаментальная научная задача, решение которой поможет в разработке перспективных способов комплексной утилизации стоков и очистки воды.

В докладе будут проанализированы литературные данные, посвященные изучению механизмов действия биметаллических катализаторов и электрокатализаторов при восстановительном дехлорировании

микроэкотоксикантов в водных растворах. Также будут представлены собственные результаты по синтезу и применению палладий-железных катализаторов на различных носителях в гидродехлорировании хлорфенолов и натриевой соли диклофенака (ДКФ) в разбавленных водных растворах в мягких условиях.

Так, установлено, что каталитические свойства $\text{FePd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в ГДХ 4-хлорфенола и ДКФ зависят от порядка нанесения металлов. Подробно исследовано влияние условий восстановления катализаторов перед опытом (высокотемпературное «сухое» восстановление H_2 , восстановление в мягких условиях водным раствором NaBH_4 в отсутствие и в присутствии водорода). Методами РФЭС, Мёссбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии с адсорбцией СО показано значительное различие в содержании окисленного и восстановленного палладия (Pd^{2+} и Pd^0), а также окисленного и восстановленного железа (Fe^{3+} и Fe^{2+}) в зависимости от порядка нанесения металлов на носитель. Найден новый способ мягкого восстановления катализаторов обработкой разбавленным водным раствором фенола в присутствии водорода. Обнаружено влияние природы носителя на свойства биметаллических палладий-железных катализаторов: так, палладий в составе $\text{FePd}/\text{ZrO}_2\text{SiO}_2$ [2] легко восстанавливается при комнатной температуре в ходе обработки H_2 в водной суспензии, в то время для $\text{FePd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ такое восстановление не характерно.

Биметаллические железо-палладиевые катализаторы проявили высокую активность и стабильность при переработке 4-хлорфенола и ДКФ при комнатной температуре в реакторе периодического действия, что открыло возможность для их использования в проточной системе для обработки загрязненных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-53-10005, и Программы развития МГУ имени М.В.Ломоносова.

Литература

1. Lokteva, E.; Golubina, E.; Likholobov, V.; Lunin, V. Disposal of Chlorine-Containing Wastes. In *Chemistry Beyond Chlorine*, Tundo, P., He, L.-N., Lokteva, E., Mota, C., Eds. Springer, 2016, 559.
2. Lokteva E.S., Shishova V.V., Tolkachev N.N. et al. *Molecules* 2021, 26(1), 141.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ

Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), г. Омск, 644065, ул. Нефтезаводская, д. 54.

E-mail: lavr@ihcp.ru

Использование полифункциональных катализаторов является одним из перспективных направлений развития каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии, в том числе для превращений ненасыщенных углеводородов. В настоящее время значительные усилия исследователей в данной области направлены на разработку новых каталитических систем, среди которых особое внимание привлекают полифункциональные катализаторы получения неароматических компонентов высокооктановых бензинов из легких алкенов (олигомеризация этилена, алкилирование изобутана этиленом, гидроолигомеризация бутенов), а также процессы взаимного превращения легких алкенов (диспропорционирование пропилена, метатезис этилена с бутенами и пентенами).

Ярким примером полифункционального катализа является олигомеризация этилена в жидкие алкены в присутствии соединений никеля, закрепленных на кислотных неорганических носителях (оксиды алюминия, циркония, цеолиты и аморфные алюмосиликаты). На поверхности таких катализаторов превращение этилена инициируется на катионах Ni^+ (Ni^{2+}) и приводит к образованию α -олефинов. На кислотных центрах по карбений-ионному механизму протекают реакции изомеризации и димеризации алкенов, в результате которых образуются олигомеры разветвленного строения.

Модифицируя сильнокислотный носитель палладием, можно получить катализатор, обеспечивающий совместное превращение изобутана и этилена с получением продуктов идентичных тем, что образуются при алкилировании изобутана бутенами. Объясняется это наличием стадии димеризации этилена на катионах палладия с последующим вовлечением образовавшихся бутенов в процесс алкилирования. Бифункциональный палладийсодержащий катализатор с «желтковой» локализацией палладия в грануле может быть использован для гидродимеризации изобутилена с получением высокочистого изооктана.

В качестве еще одного примера применения полифункциональных катализаторов для процессов превращения легких алкенов можно рассмотреть одну из технологий целевого получения пропилена – прямое превращение этилена в пропилен. Данный процесс осуществляется путем последовательного протекания реакций димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и последующего метатезиса этилена и бутенов-2. Действие полифункционального катализатора для превращения этилена в пропилен обеспечивается наличием на его поверхности активных центров димеризации этилена (Ni^{n+} , Pd^{n+}), метатезиса (оксиды Re, Mo, W) и Бренстедовских кислотных центров, обеспечивающих протекание реакции изомеризации. В настоящее время в качестве эффективных полифункциональных катализаторов прямого превращения этилена в пропилен рассмотрены такие системы, как: $\text{NiO-WO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{PdO}(\text{NiO})\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Кузнецов Б.Н.

*ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук" Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24.
E-mail: bnk@icct.ru*

В последние годы резко возрос интерес к получению топлив и химических продуктов из возобновляемой растительной биомассы, переработка которой не нарушает баланс парникового газа CO_2 в атмосфере. Лигноцеллюлозная биомасса состоит из следующих основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Указанные типы растительных полимеров сложным образом структурированы в растительных клетках, и довольно устойчивы к воздействию химических реагентов и ферментов. В связи с этим, в традиционных процессах получения целлюлозы и биоспиртов применяются химически агрессивные и экологически опасные реагенты, повышенные температуры и давление, что повышает себестоимость и снижает конкурентноспособность биопродуктов. Перспективные направления в разработке новых подходов к высокотехнологичной переработке растительной биомассы и её основных компонентов связаны с использованием каталитических процессов. Однако, эти процессы обычно протекают в водной среде, что делает проблематичным применение для их осуществления большинства традиционных катализаторов, разработанных для процессов нефтепереработки и нефтехимии. Поскольку лигноцеллюлозная биомасса, целлюлоза и лигнин нерастворимы в водных средах, то каталитическую переработку этих твердых субстратов целесообразно осуществлять в присутствии растворенных металлокомплексных катализаторов. Помимо подходов, основанных на прямой переработке растительного сырья в ценные продукты возможна интеграция процессов газификации биомассы в синтез-газ и его каталитической переработки в химические продукты с использованием известных каталитических процессов.

В данном сообщении будут рассмотрены примеры использования растворенных металлокомплексных катализаторов в процессах окисления лигноцеллюлозной биомассы с получением целлюлозы и ароматических альдегидов, теломеризации лигнинов бутадиеном, а также использования закрепленных на оксидных подложках металлокомплексов и карбонильных кластеров переходных металлов в процессах гидрирования СО до легких олефинов и метатезиса олефинов. Пионерские работы по дизайну каталитических систем с закрепленными металлокомплексами, которые выступают в качестве каталитически активных центров (по современной терминологии – “one-site catalysis”) были выполнены по руководством Ю.И. Ермакова и обобщены в монографии 1981 года, которая цитируется и в настоящее время.

Автор благодарен РНФ за финансовую поддержку (грант №21-13-00250).

Литература

1. Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N., Zakharov V.A. Catalysis by Supported Metal Complexes. Amsterdam: Elsevier Sci.Publ.Co, 1981, 450 pp.

НАНЕСЕННЫЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Титова Ю.Ю.¹, Шмидт Ф.К.²

¹ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
г. Иркутск, 664033, ул. Фаворского, д. 1.

E-mail: ytitova60@gmail.com

²ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.

Олиго- и/или полимеризация α -олефинов одна из наиболее динамично развивающихся областей современной индустриальной химии. В этих процессах в основном используются гетерогенные каталитические системы, одним из примеров которых выступают нанесенные мультикомпонентные (циглеровские) системы. Постоянное увеличение объемов производства олиго- и полимеров является стимулом к их совершенствованию в плане повышения активности, производительности и селективности. Однако, этому препятствует важное обстоятельство, а именно, мультикомпонентные каталитические системы по своей природе пока не поддаются полному пониманию. Прежде всего это обусловлено сложностью их состава, причем каждый из компонентов принципиально важен для активности и эффективности формирующейся системы. Поэтому требуется молекулярный уровень интерпретации химии взаимодействия между всеми основными компонентами систем: комплексом переходного металла, носителем (MgCl_2 , SiO_2 и т.д.), сокатализатором $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ (R – алкильный фрагмент, X – галоген), α -олефином, выступающим в качестве мономера, и донором – кислородсодержащим основанием Льюиса, которое добавляется к циглеровской системе на стадии приготовления (внутренние доноры) или на более поздней стадии (внешние доноры), а также не контролируемые примеси неизбежно попадающими в реакционную систему (например, водой или кислородом).

В докладе представлены новые результаты исследования формирования и функционирования классических циглеровских систем олиго- и полимеризации этилена на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2$, из которых следует, что образующиеся в этих системах каталитически активные центры являются *нанесенными* на никельсодержащие наночастицы, формирующиеся в процессе взаимодействия исходных компонентов непосредственно в реакционной системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № АААА-А19-119022690046-4 программы Фундаментальных исследований.

**«MAO-FREE CATALYTIC POST-METALLOCENE SYSTEMS»
ОЛИГО-, СО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ – АКТИВАЦИЯ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ 4 ГРУППЫ
ЧЕРЕЗ САМОИММОБИЛИЗАЦИЮ НА ХЛОРИД МАГНИЯ**

Гагиева С.Ч.¹, Тускаев В.А.^{1,2}, Курмаев Д.А.¹, Булычев Б.М.¹

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Химический факультет,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
E-mail: bmbulychev@gmail.com

²ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

В последние годы в работах, посвященных исследованию каталитических превращений олефиновых углеводородов, наибольшее внимание уделяется т.н. пост-металлоценовым каталитическим системам на основе комплексов металлов 4 группы, являющихся четвертой и пока последней итерацией катализаторов циглеровского типа. Выдающимся результатом работ, проведенных в рамках третьей – металлоценовой итерации - является экспериментальное доказательство катионной природы активного центра, на котором происходит таинство всех последующих превращений молекулы олефина. Но образование такого центра возможно только при активации молекулы металлоцена полиметилалюмоксаном (MAO) или слабокоординирующими основаниями, что существенно отражается на экономике каталитического процесса. Эта точка зрения на строение и состав активного центра в металлоценах частично автоматически, частично после великолепных работ с феноксиминными комплексами циркония, перекочевала в теорию и практику пост-металлоценового катализа, хотя уже был известен ряд работ, в которых комплексы металлов 4 группы (пре-катализаторы) активировались обычными алюминийорганическими соединениями (АОС), но не MAO. Этот факт сближал пост-металлоценовые системы с классическими циглеровскими системами, активность которых и стереоселективность в полимеризации олефинов резко выросли после их иммобилизации на хлорид магния, а введение в систему внешних и внутренних доноров, в сущности, хотя и неосознанно, еще более сближало их друг с другом. Но не во всем: иммобилизация комплексов металлов 4 группы с лигандами -OO-, -ON- или -

ONO- типов на готовую форму хлорида магния, применяемую в классике, никак не влияет на активность систем. В то же время в присутствии бинарной смеси $\{nEt_{3-k}AlCl_k + Bu_2Mg\}$, продуцирующей в процессе активации пре-катализатора хлорид магния в молекулярной форме, повышали активность систем на порядки. Это позволяет предположить, что в процессе формирования системы происходит ряд каскадных реакций, приводящих в режиме *in statu nascendi* к самоиммобилизации комплекса титана на хлорид магния, и синтезу триметаллических Ti-Mg-Al комплексов, строящих активный центр полимеризации. Этому предположению не противоречили результаты DFT расчетов систем $LTiCl_2-MgCl_2-AlR_3$. Сформированные на этом принципе каталитические системы на основе хлоридных и изопророксидных комплексов титана с лигандами ОО –типа и не активные в системах с MAO и простыми AOC, показали высокую эффективность в синтезе полиэтилена, в том числе и сверхвысокомолекулярного (СВМПЭ, активность до $4200 \text{ кг ПЭ моль}^{-1} \text{ ч}^{-1} \text{ атм}^1$), высших олефинов, а также этилен-пропиленовых и этилен-пропилен-этилиденнорборненовых каучуков (до $5000 \text{ кг}_{\text{сополим.}}/\text{моль Ti} \cdot \text{час атм}$ и с включением до 21 масс. % сомономера). Найдено, что молекулярные массы полимеров и со-полимеров находятся в сильной зависимости от льюисовой кислотности AOC и растут в ряду $Et_2AlCl - Et_3Al_2Cl_3 - EtAlCl_2$. Показано, что синтезированный на этих системах СВМПЭ имеет ММ и морфологию, позволяющие перерабатывать его методом твердофазного формования и получать ленты с разрывной прочностью 2.5 3 ГПа и модулем упругости выше 150 ГПа. Таким образом, нами разработаны достаточно эффективные каталитические системы пост-металлоценового типа на основе комплексных соединений титана без использования MAO или «MAO-free catalytic systems». Но эти результаты оказались не применимыми для алогичных комплексов циркония, что еще раз указывает на разнообразие механизмов действия каталитических систем циглеровского типа и, по-видимому, невозможности их сведения к единому знаменателю. Этот вывод не закрывает проблему циглеровского катализа, а, напротив, призывает к еще большему вниманию к этому интереснейшему разделу химии, включающему в себя практически все разделы и достижения химической науки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 18-13-00375.

ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА И СВЯЗЬ ЭТИХ ХАРАКТЕРИСТИК С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Микенас Т.Б.¹, Захаров В.А.¹, Мацько М.А.¹, Никитин В.Е.²

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

E-mail: mikenas@catalysis.ru

²Компания ООО «Тинол», г. Новосибирск, 630090, ул. Тихая, д.1.

Мы разработали семейство высокоактивных нанесенных катализаторов Циглера-Натта с улучшенной морфологией и составом для полимеризации этилена. Носители для этих катализаторов формируются в контролируемых условиях взаимодействием магнийорганических соединений состава $\text{Ph}_4\text{Mg}_3\text{Cl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, где R_2O – дибутиловый или диизоамиловый эфир, в растворе хлорбензола с хлорирующим агентом (например, RSiCl_3 , R- алкил) в присутствии или отсутствие различных модифицирующих добавок, и состоят в основном из хлорида магния. Разработанные методы приготовления MgCl_2 позволяют получать катализаторы с регулируемым размером частиц (от 1 до 40 мкм), а также с близким размером частиц, но отличающиеся различной пористостью и кристаллической структурой.

Процессы формирования, состав и структурные особенности различных микрогранулированных MgCl_2 -содержащих носителей и высокоактивных Ti-Mg катализаторов (ТМК) ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$) полимеризации этилена, приготовленных с использованием этих носителей, были изучены различными физико-химическими методами (РФА, низкотемпературной адсорбции азота, СЭМ и др.). Модели строения (архитектура) частиц катализаторов были предложены.¹

Обнаружена корреляция между пористой структурой (размером мезопор, размером микрокристаллитов) нанесенных катализаторов и пористостью (насыпной плотностью) порошка ПЭ. Установлено, что структурными элементами, определяющими насыпную плотность полимера, являются его субчастицы (их размер, форма и плотность упаковки).²

Исследовано влияние текстуры катализатора и образующихся частиц полимера на молекулярную массу полиэтилена (ПЭ). Для исследования использованы ТМК с близким средним размером частиц (≈ 5 мкм), но отличающиеся

пористостью, кристаллической структурой и упаковкой микро - и субчастиц. При этом использованы также два варианта этих катализаторов, отличающихся содержанием титана (0.1 и 1.4÷1.7 % масс.) и имеющих различную активность. Следует отметить, что сверхвысокоактивные «низкопроцентные» ТМК (≤ 0.1 % масс. Ti), по данным наших исследований,³ независимо от типа носителя, содержат высокую концентрацию активных центров, и могут служить модельными системами для выявления эффекта морфологии катализатора на свойства образующегося полимера.

Показано, что катализаторы с различными текстурными характеристиками производят ПЭ с различной молекулярной массой независимо от условий полимеризации. Получены данные о морфологии частиц ПЭ, образующихся на катализаторах с различными текстурными характеристиками, с различным содержанием титана и при варьировании условий полимеризации.

На основании кинетических данных и анализа морфологии частиц полимера, полученных на ТМК, отличающихся структурными характеристиками и содержанием титана, обсуждаются возможные причины найденных различий в молекулярной массе получаемых полимеров. Предполагается, что образование ПЭ с различной молекулярной массой на этих катализаторах может быть связано с различной концентрацией этилена в приповерхностном слое полимера вблизи активных центров этих катализаторов.

Приводятся примеры практического использования разработанных и исследованных нанесенных катализаторов с регулируемым размером частиц для различных процессов полимеризации этилена: получение СВМПЭ (1-5 мкм), получение ПЭВП методом суспензионной полимеризации (7-15 мкм), получение ЛПЭНП методом газофазной полимеризации этилена (25-40 мкм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3)

Литература

1. T.B. Mikenas, E.I. Koshevoy, S.V. Cherepanova, V.A. Zakharov. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2016, **54**, 2545.
2. T.B. Mikenas, E.I. Koshevoy, V.A. Zakharov., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2017, **55**, 2298.
3. T.B. Mikenas, E.I. Koshevoy, V.A. Zakharov, M.I. Nikolaeva. *Macromol. Chem. Phys.* 2014, **215**, 1707.

МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ: ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ивченко П.В.^{1,2}, Нифантьев И.Э.^{1,2}

¹ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 29.

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Сэндвичевые комплексы циркония занимают особое место в ряду одноцентровых катализаторов олигомеризации и полимеризации α -олефинов. Высокая прочность связи между η^5 -циклопентадиенильными лигандами и атомом циркония обуславливает устойчивость и однотипность катионных каталитических частиц (Рис. 1а), делает возможным дизайн цирконоценового катализатора на лигандном уровне.

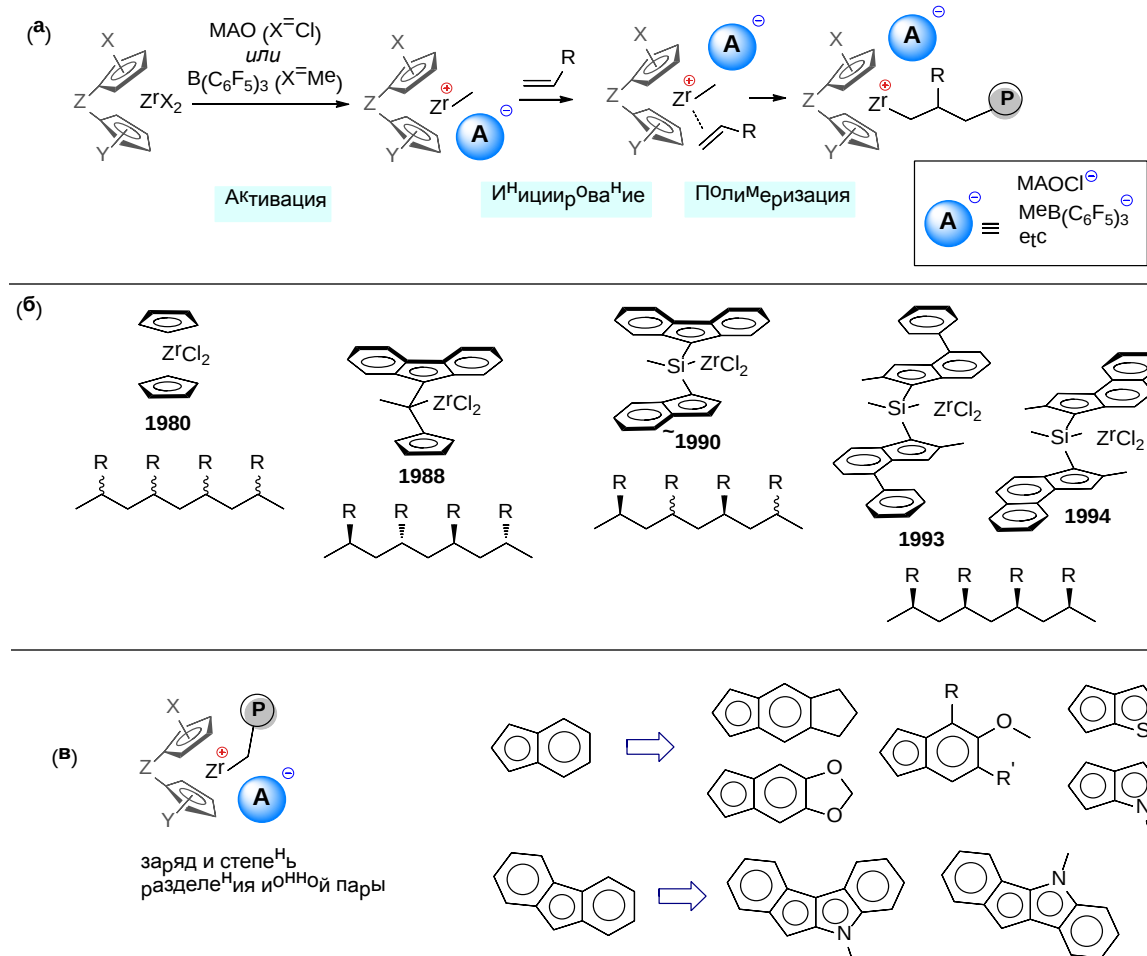


Рис. 1. Механизм цирконоценового катализа (а), стереоконтроль при использовании цирконоценов (б), перспективные η^5 -лиганды (в)

На раннем этапе развития цирконоценового катализа подобный дизайн был направлен на варьирование симметрии и геометрии металлокомплексов, обеспечивающих синтез полиолефинов различной микроструктуры и стереохимии (Рис. 1б). С развитием представлений о природе каталитических частиц, о механизмах активации цирконоценов, процессов роста и обрыва полимерной цепи, возникло понимание важности электронодонорных свойств η^5 -циклопентадиенильных лигандов, и существенно расширен круг этих соединений (Рис. 1в). В результате на рубеже веков было создано новое поколение катализаторов, открывших путь к полиолефиновым материалам с уникальными характеристиками.

В докладе будут отражены фундаментальные вопросы цирконоценового катализа (образование, структура и стабильность каталитической частицы, формирование тесных и разделенных ионных пар, участие Zr-Al гетерометаллических комплексов в процессах роста и обрыва цепи), критически рассмотрена история дизайна η^5 -циклопентадиенильных лигандов и металлокомплексов на их основе, представлены наиболее перспективные цирконоценовые катализаторы на основе инденов и флуоренов с электронодонорными фрагментами, а также гетероаналогов инденов и флуоренов – гетероцены, в разработке которых принимали самое активное участие российские ученые в тесном сотрудничестве с исследователями ведущих зарубежных нефтехимических компаний. Также в докладе будут изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований последних лет в области химии гетероценов, продемонстрированы уникальные каталитические свойства этих соединений при экстремально низких соотношениях MAO/Zr и даже в отсутствие MAO, продемонстрированы преимущества гетероценов и перспективы их использования в industriально важных процессах гомополимеризации и сополимеризации этилена, а также олигомеризации и полимеризации высших α -олефинов.

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ, грант № 21-73-30010.

«СОЕДИНЕНИЯ Ni(I) и Ni(II) В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С α -ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ»

Талзи Е.П.^{1,2}, Сошников И.Е.^{1,2}, Семиколенова Н.В.¹, Брыляков К.П.^{1,2}, Антонов А.А.^{1,2}, Sun W.H.³

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

E-mail: talsi@catalysis.ru

ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1.

³Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing

Разветвленный полиэтилен (ПЭ), обладающий ценными эластомерными свойствами, получают главным образом путем сополимеризации этилена с α -олефинами [1]. Этот процесс требует использования достаточно дорогих α -олефинов в качестве сомономеров.

Поэтому возможность получения

разветвлённого ПЭ исключительно из этилена с использованием комплексов Ni(II) с N,N-донорными α -дииминовыми лигандами (Рис. 1) в качестве катализаторов представляет значительный интерес [2]. Фундаментальные исследования, выполненные Брукхартом [3,4] на **модельных** каталитических системах, позволили выдвинуть общепринятую на сегодняшний день гипотезу о ключевой роли катионных комплексов Ni(II) вида $[LNi^{II}R(C_2H_4)]^+[A]^-$ (L = α -дииминовый лиганд, R = алкил, $[A]^-$ - противоион) в процессе полимеризации этилена. Однако природа соединений Ni, образующихся в **реальных** каталитических системах « $LNi^{II}Br_2$ /сокатализатор», до недавнего времени оставалось неизученной.

Методами спектроскопии ЯМР нам удалось определить строение комплексов Ni(II) в системах $LNi^{II}Br_2$ /MAO (гетеробиядерные ионные пары $[LNi^{II}(\mu-Me)_2AlMe_2]^+[MeMAO]^-$) и $LNi^{II}Br_2$ /MMAO (ионные пары $[LNi^{II}-tBu]^+[MeMMAO]^-$), стабильных при T < -20 °C [5]. В ходе дальнейшего повышения температуры происходит быстрое восстановление металлического центра в одновалентное состояние с образованием соединений Ni(I). С

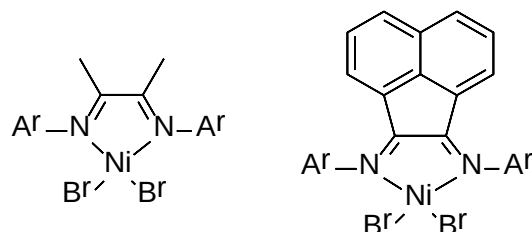


Рис. 1. Строение комплексов Ni(II) с α -дииминовыми лигандами. Ar = бензольное кольцо с заместителями.

помощью методов ЯМР и ЭПР удалось установить, что они представляют собой нейтральные гетеробиядерные комплексы Ni(I) состава $\text{LNi}^{\text{I}}(\mu\text{-Me})_2\text{AlR}_2$ и $\text{LNi}^{\text{I}}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Br})\text{AlR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$ или $i\text{Bu}$) [6,7]. Проведённые нами каталитические эксперименты показали, что система $\text{LNi}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{MMAO}$, в которой в результате преактивации (взаимодействия $\text{LNi}^{\text{II}}\text{Br}_2$ с MMAO в отсутствие мономера) преобладают полученные *in situ* комплексы $\text{LNi}^{\text{I}}(\mu\text{-Me})_2\text{AlR}_2$, проявляют активность в полимеризации этилена [6,7,8]. Полимеры, полученные с использованием систем $\text{LNi}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{MMAO}$ и $\text{LNi}^{\text{I}}(\mu\text{-Me})_2\text{AlR}_2/\text{MMAO}$, имеют практически идентичные молекулярно-массовые характеристики, что с высокой вероятностью указывает на наличие в данных системах одних и тех же активных центров полимеризации. Заметный индукционный период на кинетических кривых расходования этилена в системе $\text{LNi}^{\text{I}}(\mu\text{-Me})_2\text{AlR}_2/\text{MMAO}$ свидетельствует в пользу «возвращения» Ni(I) в каталитический цикл. Вероятно, имеет место диспропорционирование $\text{Ni(I)} = 1/2\text{Ni(II)} + 1/2 \text{Ni(0)}$, приводящее к образованию комплексов Ni(II) – активных центров полимеризации. Таким образом, соединения Ni(I) играют роль «спящего» состояния активных центров полимеризации этилена.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ-ГФЕН (#18-53-80031/51861145303).

Литература

1. M. C. Baier, M. A. Zuideveld, S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, **53**, 9722.
2. Q. Mahmood, W.H. Sun, *R. Soc. open sci.* 2018, **5**, 180367.
3. S.A. Svejda, L.K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 10634.
4. M.D. Leatherman, S.A. Svejda, L.K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 3068.
5. I.E. Soshnikov, N.V. Semikolenova, K.P. Bryliakov, A.A. Antonov, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, *Dalton Trans.* 2018, **47**, 4968.
6. I.E. Soshnikov, N.V. Semikolenova, K.P. Bryliakov, A.A. Antonov, W.H. Sun, E.P. Talsi, *Organometallics* 2020, **39**, 3034.
7. I.E. Soshnikov, N.V. Semikolenova, K.P. Bryliakov, A.A. Antonov, W.H. Sun, E.P. Talsi, *Organometallics* 2021, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00015>.
8. I.E. Soshnikov, N.V. Semikolenova, K.P. Bryliakov, A.A. Antonov, W.H. Sun, E.P. Talsi, *J. Organomet. Chem.* 2019, **880**, 267.

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ И НАНЕСЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ НИКЕЛЯ

Мацько М.А.¹, Семиколенова Н.В.¹, Сошников И.Е.¹, Захаров В.А.¹, Шундрин И.К.²

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

E-mail: Matsko@catalysis.ru

²ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, д. 9.

Повышенный интерес к гомогенным комплексам LNiBr_2 с N,N- α -дииминовыми лигандами L связан, прежде всего, с возможностью образования в процессе полимеризации разветвленного полиэтилена (ПЭ) [1,2]. Гомогенные системы с сокатализаторами MAO или AlEt_2Cl производят высокоразветвленный каучукоподобный ПЭ без добавления сомономеров (50-70 $\text{CH}_3/1000\text{C}$), см. рис. 1. Преобладающим типом разветвлений являются метильные (порядка 30 $\text{CH}_3/1000\text{C}$), также присутствуют, примерно в равных количествах, этильные, пропильные, бутильные и амильные разветвления (по 3-4 разветвления на 1000 C), а также длинноцепные разветвления (на уровне 9-11 разветвлений на 1000 C). Эти каталитические системы отличаются повышенной активностью и термической стабильностью, а также в зависимости от структуры лиганда и типа заместителей позволяют регулировать молекулярную массу получаемого полиэтилена в широких пределах (от олигомеров до сверхвысокой ММ, $\sim 10^6$ г/моль).

Закрепление комплексов никеля на поверхности носителя $\text{SiO}_2(\text{Al})$ [3], содержащего Льюисовские кислотные центры, позволяет использовать в качестве активаторов вместо метилалюмоксана (MAO) или модифицированного метилалюмоксана (ММАО) простые триалкилы алюминия, в частности, триизобутилалюминия (ТИБА). На нанесенном катализаторе $\text{LNiBr}_2/\text{SiO}_2(\text{Al})$ образуется ПЭ в виде порошка, состоящего из округлых частиц, что соответствует морфологии частиц ПЭ, образующихся на нанесенных на силикагель катализаторов, см. рис. 2.

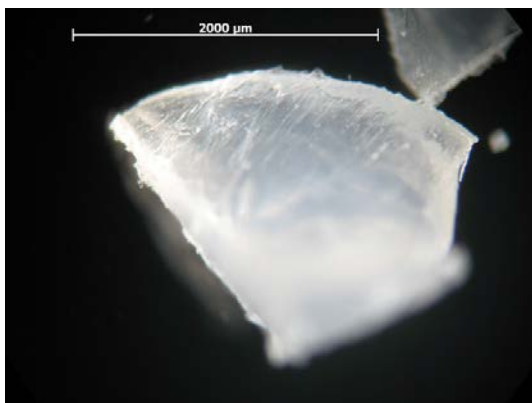


Рис. 1 Фотография разветвленного каучукоподобного ПЭ, полученного на гомогенном комплексе $\text{LNiBr}_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$

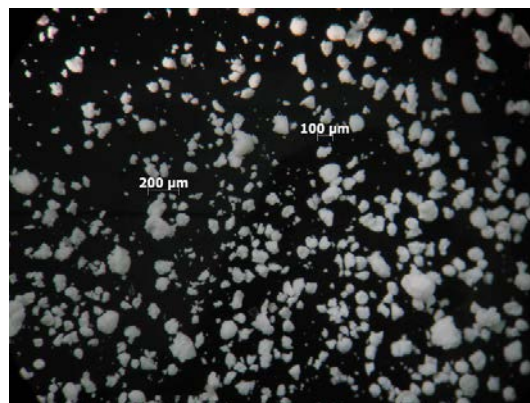


Рис. 2 Фотография разветвленного ПЭ, полученного на нанесенном катализаторе $\text{LNiBr}_2/\text{SiO}_2(\text{Al}) + \text{ТИБА}$

ПЭ, полученный на нанесенных катализаторах, содержит только метильные разветвления ($17-18 \text{ CH}_3 / 1000 \text{ C}$), чем существенно отличается от ПЭ, полученного на гомогенных катализаторах. Предложена схема формирования метильных разветвлений на нанесенных катализаторах:

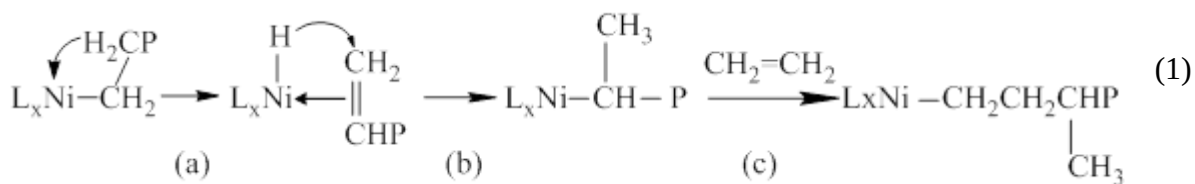


Схема 1. Формирование метильных разветвлений при гомополимеризации этилена на нанесенном катализаторе $\text{LNiBr}_2/\text{SiO}_2(\text{Al}) + \text{ТИБА}$.

По данным ДМА образцы ПЭ, полученные в гомополимеризации этилена на нанесенных катализаторах состава $\text{LNiBr}_2/\text{SiO}_2(\text{Al}) + \text{ТИБА}$, по своим физико-механическим свойствам близки к промышленным образцам ЛПЭНП, полученными при сополимеризации этилена с альфа-олефинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. Zh. Wang, Q. Liu, G. A. Solan, W.-H. Sun, *Coord. Chem. Rev.* 2017, **350**, 68.
2. E. Soshnikov, K.P. Bryliakov, A.A. Antonov, W.H. Sun, E.P. Talsi, *Dalton Trans.* 2019, **48(23)**, 7974.
3. N.V. Semikolenova, V.N. Panchenko, E.A. Paukshtis, M.A. Matsko, V.A. *Molecular Catalysis*. 2020, **486**, 110878:1-6.

НАНЕСЕННЫЕ ТИТАНМАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧАЕМЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ: ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ, СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Чумаченко Н.Н.,
Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А.**

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» г.
Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.*

В докладе представлены результаты по разработке и исследованию процесса синтеза высокоактивных титанмагниевого катализаторов полимеризации пропилена ИКТ-8-21 (ТМК), разработанных в Институте катализа, и их каталитические свойства.

Синтез катализаторов ТМК осуществляется в 3 стадии. На первой стадии осуществляется синтез раствора магнийорганического соединения общей формулы $\text{Ph}_x\text{MgCl}_{2-x}$. На второй стадии взаимодействием магнийорганического соединения с тетраэтоксисиланом синтезируется носитель-предшественник: $\text{Mg}(\text{OEt})_x\text{Cl}_{2-x}$. Варьирование условий проведения этой стадии позволяет в широких пределах регулировать размер получаемых частиц носителя. На третьей стадии носитель-предшественник взаимодействует с четыреххлористым титаном в присутствии электронодонорного соединения с образованием конечного титанмагниевого катализатора: $\text{MgCl}_2/\text{D}/\text{TiCl}_4$. Размер и форма частиц катализатора сохраняют размеры и форму частиц исходного носителя, и, далее, вследствие эффекта репликации, форма частиц полимера повторяет форму частиц катализатора (Рис. 1).

Представлены данные по изучению процессов формирования носителей и катализаторов, их состава, структуры и морфологии. Изучено влияния отдельных параметров синтеза носителей и катализаторов на свойства конечного катализатора. Отработаны условия синтеза и разработана технология приготовления катализаторов с разным размером частиц. Технология приготовления катализатора позволяет в рамках единого метода регулировать морфологию частиц катализатора применительно к различным процессам полимеризации. В частности, для суспензионной полимеризации пропилена разработан катализатор ИК-8-21 со средним размером частиц в области

10-15 микрон, для процесса газофазной полимеризации - со средним размером частиц в области 15-25 микрон, и для полимеризации в жидком мономере катализаторы со средним размером частиц в области 40-60 микрон. Эти катализаторы обеспечивают высокие выходы полипропилена, на уровне лучших зарубежных аналогов, получение порошка ПП с очень узким распределением частиц по размеру (величина SPAN в пределах 0.3-0.6), с высокой насыпной плотностью (430-480 г/л), и практически отсутствием пылевидной фракции.

Технология приготовления катализатора позволяет адаптировать процесс приготовления под любое известное внутреннее электронодонорное соединение, обеспечивая, таким образом, получение широкого марочного ассортимента продукции.

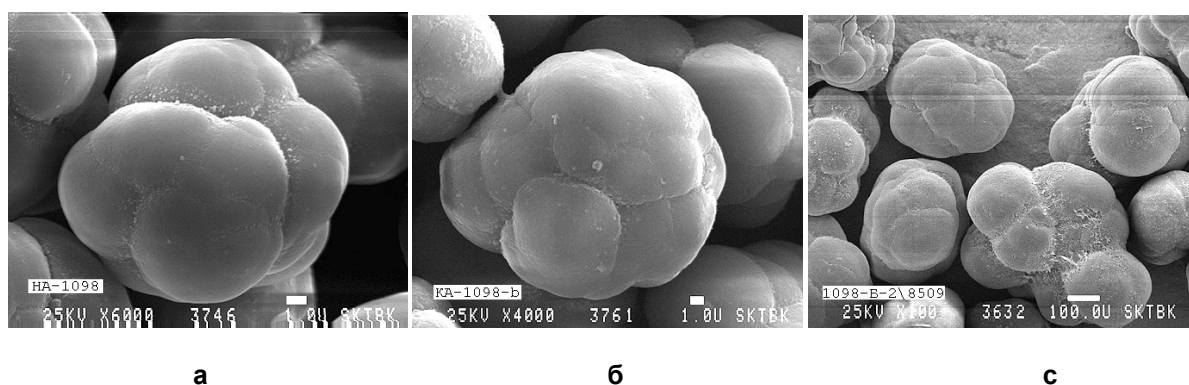


Рис. 1. СЭМ фото носителя
– а, катализатора
– б, и полимера
– с, полученного на катализаторе
ИКТ-8-21 с размером частиц 20 мкм.

СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Новокшенова Л.А.

*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.*

E-mail: inov@chph.ras.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является особой маркой полиэтилена, имеющей молекулярную массу свыше 1 млн. Сверхвысокая молекулярная масса этого инженерного термопласта определяет комплекс его уникальных физико-механических свойств. Благодаря способности сохранять свои свойства в широком интервале температур, СВМПЭ может применяться в экстремальных условиях эксплуатации в различных областях. В то же время, из-за высокой вязкости расплава СВМПЭ при плавлении не переходит в вязко-текучее состояние, что не позволяет перерабатывать его высокопроизводительными методами, применяемыми при переработке термопластов.

В докладе рассмотрены возможности направленной модификации технологических свойств СВМПЭ введением в него модифицирующих полимерных добавок путем синтеза реакторных полимер-полимерных смесей в двух-стадийных полимеризационных процессах.

Введение неорганических наполнителей позволяет повысить ряд важных эксплуатационных характеристик этого полимера и придать заданные функциональные свойства. Эффективным методом введения микро- и нано-наполнителей в СВМПЭ является метод полимеризационного наполнения. Полимеризационная технология позволяет получать КМ на основе СВМПЭ как с низким, так и со сверхвысоким содержанием наполнителей и их равномерным распределением в полимерной матрице.

На основании результатов, полученных в последние годы в ИХФ РАН, рассмотрено влияние типа наполнителя на структуру и комплекс свойств композиционных материалов на основе СВМПЭ с содержанием наполнителей вплоть до 80 об.%. Именно сочетание матрицы из СВМПЭ и полимеризационной технологии введения наполнителей позволило разработать серию новых конструкционных и функциональных КМ с заданными свойствами.

Рассмотрена задача синтеза порошков полимерных композитов методом полимеризационного наполнения с характеристиками, соответствующими требованиям технологии 3D печати методом SLS.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение Госзадания № 0082-2019-00.

МУЛЬТИЗАМЕЩЁННЫЕ C₂-СИММЕТРИЧНЫЕ АНСА-ЦИРКОНОЦЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОТНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ: ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА СООТВЕТСТВУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Кулябин П.С., Измер В.В., Горюнов Г.П., Шариков М.И.,
Уборский Д.В., Воскобойников А.З.

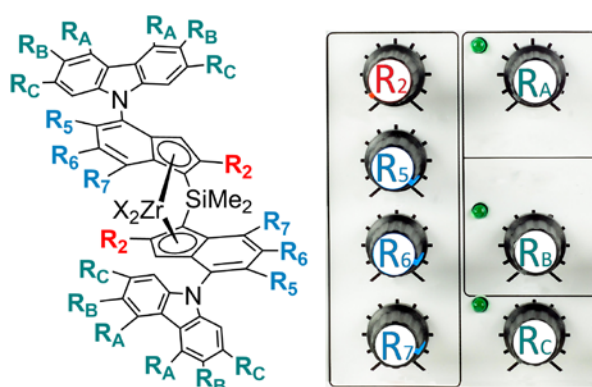
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, 119991, ГСП-1,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

E-mail: kulyabin@org.chem.msu.ru

Около 50-и лет назад был открыт метилалюмоксан (MAO),¹ позволивший использовать комплексы переходных металлов IV подгруппы в качестве эффективных катализаторов полимеризации олефинов. В 1994 году У. Шпалек и коллеги сообщили о получении комплекса *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂,² который при активации MAO позволил получить изотактический полипропилен с высокой молекулярной массой. Оказалось, что свойства катализаторов Шпалека на основе аналогичных *анса*-металлоценов значительно ухудшаются при температуре полимеризации, превышающей 60 °C,³ в то время, как промышленные растворные процессы получения полипропилена требуют более высокой температуры.⁴ Предполагается, что модификация структуры металлоцена Шпалека может привести к значительному улучшению свойств соответствующих катализаторов.⁵ Ранее нами был получен комплекс *rac*-Me₂Si(2-Me-4-(N-carbazolyl)Ind)ZrCl₂,⁶ который, как оказалось, после активации образует катализатор, имеющий наиболее высокую стерео- и региоселективность среди известных C₂-симметричных металлоценовых катализаторов в полимеризации пропилена при 100 °C.

В данной работе нами было систематически изучено влияние различных заместителей в структуре комплексов *rac*-Me₂Si(2-Alk-4-(N-carbazolyl)Ind)ZrX₂ (X = Cl, Me) на свойства соответствующих изоселективных катализаторов полимеризации пропилена. Для того, чтобы получить необходимые цирконоцены, нами был разработан метод синтеза 4-(карбазол-9-ил)инденов через Pd-катализируемую циклизацию 2,2'-дибромбиарилов с 4-аминоинденами, которые, в свою очередь, были получены по реакциям Бухвальда-Хартвига или электрофильного аминирования реактивов Гриньяра

триметилсилилметилазидом. Кроме того, на большом количестве примеров была продемонстрирована эффективность анион-промотируемой изомеризации *рац*-в-*мезо* для получения требуемых *рац*-ZrMe₂-комплексов. В заключении исследования нами была изучена каталитическая активность полученных комплексов, активированных MAO и боратными активаторами, в полимеризации пропилена при 70 и 100 °С. Несколько вновь изученных катализаторов превзошли по ряду параметров (стерео-, региоселективность и молекулярная масса полимера) катализаторы на основе *рац*-Me₂Si(2-Me-4-(N-carbazolyl)Ind)ZrCl₂.



Литература

1. W. Kaminsky, *Macromolecules*, **2012**, 45, 3289–3297.
2. W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. J. J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, F. Kueber, A. Winter, J. J. J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle and E. F. Paulus, *Organometallics*, **1994**, 13, 954–963.
3. C. Ehm, A. Vittoria, G. P. Goryunov, V. V. Izmer, D. S. Kononovich, P. S. Kulyabin, R. Di Girolamo, P. H. M. Budzelaar, A. Z. Voskoboynikov, V. Busico, D. V. Uborsky and R. Cipullo, *Macromolecules*, **2020**, 13, 33.
4. T. R. Boussie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. LaPointe, M. K. Leclerc, V. Murphy, J. A. W. W. Shoemaker, H. Turner, R. K. Rosen, J. C. Stevens, F. Alfano, V. Busico, R. Cipullo and G. Talarico, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2006**, 45, 3278–3283.
5. C. Ehm, A. Vittoria, G. P. Goryunov, V. V. Izmer, D. S. Kononovich, O. V Samsonov, R. Di Girolamo, P. H. M. Budzelaar, A. Z. Voskoboynikov, V. Busico, D. V Uborsky and R. Cipullo, *Polymers (Basel)*, **2020**, 12, 1005.
6. V. V. Izmer, A. Y. Lebedev, D. S. Kononovich, I. S. Borisov, P. S. Kulyabin, G. P. Goryunov, D. V. Uborsky, J. A. M. Canich and A. Z. Voskoboynikov, *Organometallics*, **2019**, 38, 4645–4657.

ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНЫ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ: ОТ МОДИФИКАЦИИ РЕАКЦИОНОСПОСОБНЫХ ЛИГАНДОВ К КАТАЛИЗАТОРАМ С ИСКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ВЫСОКИМ ТЕМПЕРАТУРАМ

Горюнов Г.П., Шариков М.И., Яшин А.Н., Кулябин П.С.,
Уборский Д.В., Воскобойников А.З.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Химический факультет,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Пост-металлоцены — молекулярные катализаторы полимеризации олефинов на основе комплексов металлов подгруппы титана, содержащих хелатные (то есть, не циклопентадиенильные) лиганды, находят все более широкое применение в производстве полиолефинов при использовании растворных процессов полимеризации [1].

С точки зрения структуры пост-металлоценовые комплексы — чрезвычайно разнообразная группа соединений, отличающихся числом и природой атомов хелатирующего лиганда, координирующихся с атомом металла (например, [C,N,N], [N,N,N], [O,N,N,O], [O,S,S,O], [O,O,O,O]), а также симметрией лигандного окружения (C_1 , C_2 , C_s).

Для одного из семейств C_1 -симметричных гафниевых пост-металлоценов с лигандами [C,N,N]-типа нами был разработан способ модификации структуры лиганда непосредственно в самих комплексах по реакции внедрения по связи Hf—C малых электрофильных молекул, таких как кетоны, нитрилы и диимиды, с образованием, соответственно, алколятной, имидной и амидинатной групп, координированных с атомом металла. Испытания в полимеризации пропилена и сополимеризации этилена и 1-октена показали, что большинство из полученных соединений образовали активные катализаторы. Таким образом, из каждого исходного комплекса-предшественника с помощью простых одностадийных превращений был получен ряд катализаторов полимеризации, относящихся к неизвестным ранее структурным типам.

Описанный выше подход является примером эмпирического поиска новых катализаторов путем синтеза библиотек потенциально активных соединений и исследования их полимеризационной активности. Альтернативный — и более современный и многообещающий — подход, основанный на рациональном дизайне лиганда с использованием расчетных методов, был нами применен

при разработке нового семейства высокоактивных катализаторов полимеризации олефинов на основе C_2 -симметричных постметаллоценовых комплексов циркония и гафния, содержащих структурно-жесткие бис(фенолятные) лиганды.

За счет жесткости лигандного каркаса нам удалось минимизировать обычно наблюдающееся при проведении полимеризации пропилена при повышенных температурах падение стерео- и региоселективности внедрения мономера и, как следствие, температуры плавления ($T_{пл.}$) образующегося полипропилена. Так, повышение температуры полимеризации с 70 до 100 °C привело к наименьшему снижению $T_{пл.}$ полипропилена по сравнению со всеми известными молекулярными катализаторами, для которых до настоящего времени были опубликованы соответствующие данные. Оптимизация строения лиганда, в том числе за счет введения заместителей в фрагментах лиганда, удаленных от активного центра, позволила создать катализатор на основе комплекса гафния, на котором при обеих температурах полимеризации, 70 и 100 °C, был получен высокоизотактический полипропилен с практически не различающейся температурой плавления $T_{пл.} \approx 160$ °C ($\Delta T_{пл., 70 \rightarrow 100^\circ C} < 1$ °C).

Литература

1. Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, **53**, 9722.



**VI семинар памяти профессора
Юрия Ивановича ЕРМАКОВА**

28 июня – 2 июля 2021 года
Пос. Листвянка Иркутской обл.

**Гомогенные и закрепленные
металлокомплексные катализаторы
для процессов полимеризации и нефтехимии**

СОДЕРЖАНИЕ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФТОРИРОВАННЫЕ ФЕНОКСИ-ИМИННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Адонин Н.Ю., Шабалин А.Ю., Фурсов Е.А.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д.

5. E-mail: adonin@catalysis.ru

Среди моноцентровых катализаторов полимеризации олефинов особое место занимают постметаллоценовые комплексы переходных металлов. В последние три десятилетия пристальное внимание уделяется комплексам титана и циркония с лигандами, содержащим фенокси-иминные фрагменты. Одним из наиболее важных свойств таких комплексов является возможность направленного изменения их каталитических свойств путем варьирования электронных и стерических характеристик лигандов, связанных с центральным атомом металла. В частности, было показано, что введение атомов фтора в иминные фрагменты лигандов может оказывать существенное влияние не только на активность и стабильность катализаторов, но и на механизм полимеризации [1, 2].

В настоящей работе исследованы катализаторы полимеризации этилена, генерируемые *in situ* из бис(фенокси-иминных) комплексов титана, содержащих полифторированные фенильные или нафтильные группы (Рис. 1).

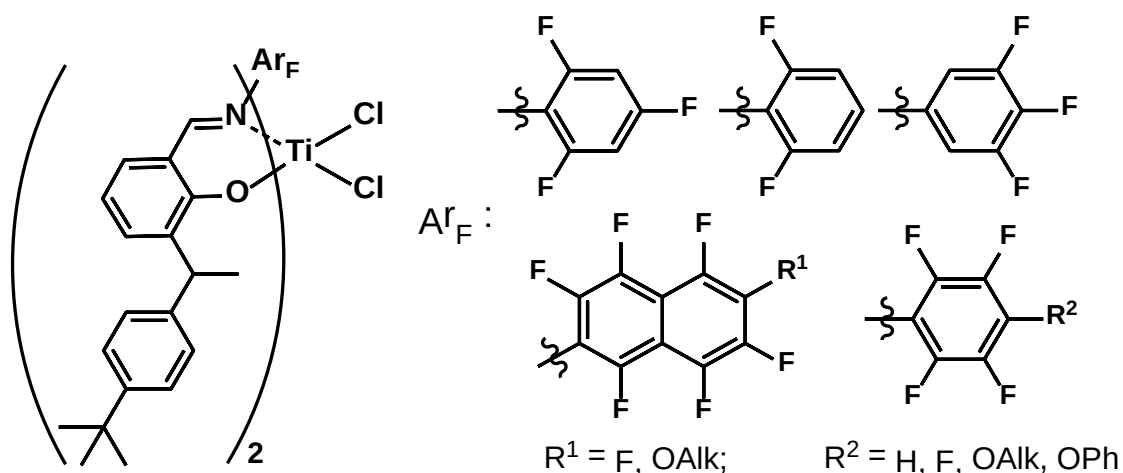


Рис. 1. Фенокси-иминные фторсодержащие комплексы титана

Изучена взаимосвязь между строением N,O-хелатирующих лигандов, условиями проведения полимеризации и свойствами получаемого высоко- или сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Определены условия, позволяющие

получать реакторные порошки ПЭ с варьируемыми показателями температуры плавления, степени кристалличности и морфологии частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

Литература

1. С.С. Иванчев Успехи в создании новых катализаторов полимеризации этилена и α -олефинов // *Успехи химии*. – **2007**. – Vol. 76. – No. 7. – P. 669-690.
2. H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita FI Catalysts for Olefin Polymerization—A Comprehensive Treatment // *Chem Rev.* – **2011**. – Vol. 111. – No. 3. – P. 2363-2449.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ ООО «ГАЗПРОМ НЕФТЕХИМ САЛАВАТ»

Алябьев А.С., Федорова З.Д., Кирюхин А.М., Мунасыпов Д.Н.

ООО «Газпром нефтехим Салават»,
453256, Республика Башкортостан, г. Салават,
ул. Молодогвардейцев, д. 30.
E-mail: 87aas@snos.ru

С целью расширения ассортимента коммерческих катализаторов, рекомендуемых для выпуска полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) методом суспензионной полимеризации, в ходе промышленных опытных пробегов в НТЦ проводилось исследование молекулярно-массовых характеристик выпускаемых партий полимеров. Параметры молекулярно-массового распределения (ММР) определялись на высокотемпературном гель-хроматографе PL-GPC 220 (производства Agilent Technologies). Условия анализа: температура 160°C, элюент – 1,2,4-трихлорбензол, скорость потока – 1 см³/мин. Детекторы: по светорассеянию, рефрактометрический и вискозиметрический. Колонки - PLgel Olexis. Для построения калибровочных кривых использовали полистирольные стандарты в диапазоне молекулярных масс 580-6035000. Расчет ММР проводили по стандартной калибровке. Базовое программное обеспечение Agilent GPC/SEC Software. Полученные характеристики ММР при производстве полиэтилена литевой марки и трубной марок приведены соответственно в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Значения параметров ММР ПЭВП литевой марки, полученного на коммерческих катализаторах 1 – 4.

Наименование образца	Молекулярно-массовые характеристики			
	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	D
Катализатор 1				
порошок с потока	15,0	76,2-80,3	285-337	5,1-6,7
гранулы с потока	15,6-16,0	72,6-78,7	243-312	4,7-4,9
Катализатор 2				
порошок с потока	14,2-14,6	81,0-92,6	378-508	5,5-6,5
гранулы с потока	14,2-16,0	80,3-86,9	376-425	5,4-5,7
Катализатор 3				
порошок с потока	14,5-15,4	75,5-76,8	329-362	5,0-5,3
гранулы с потока	14,1-15,5	73,2-83,3	327-525	5,2-5,9
Катализатор 4				
порошок с потока	19,9-20,5	95,1-97,3	351-578	4,7-4,8
гранулы с потока	17,0-20,2	82,2-91,8	290-382	4,3-4,8

Таблица 2. Значения параметров ММР ПЭВП трубной марки, полученного на коммерческих катализаторах 1 - 4.

Наименование образца	Молекулярно-массовые характеристики			
	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	D
Катализатор 1				
порошок с потока	12,6-13,2	259-299	1180-1640	20,5-22,8
гранулы с потока	12,9-13,2	249-261	1030-1190	19,3-19,9
Катализатор 2				
порошок с потока	10,1- 12,2	252-271	1090-1700	21,4-27,0
гранулы с потока	12,8-13,5	256-289	1290-1810	18,9-22,7
Катализатор 3				
порошок с потока	11,7-12,6	262-276	1290-1530	21,2-22,3
гранулы с потока	11,9-13,1	250-256	1160-1190	19,6-21,2
Катализатор 4				
порошок с потока	10,7-12,8	205-222	989-1040	17,4-19,2
гранулы с потока	13,5-14,8	232-345	847-1490	19,2-20,1

Данные таблиц 1 и 2 свидетельствуют о том, что параметры ММР у порошков ПЭВП по сравнению с соответствующими гранулами имеют несколько большие величины, что вполне естественно. Кроме того, гранулы ПЭВП по сравнению с порошком, как правило, имеет меньший разброс в этих параметрах за счет дополнительного усреднения.

Проведенные исследования показали, что все использованные в опытных пробегах титан-магниевые катализаторы при получении ПЭВП литевой и трубной марок дали очень близкие параметры ММР наработанных промышленных партий. Это обстоятельство обеспечивает достижение требуемых физико-механических показателей ПЭВП, заложенных в регламенте.

Также были исследованы параметры ММР выпускаемых партий полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Гранулы ПЭНП характеризовались узким ММР ($D=5,2-5,4$). Определялись и молекулярно-массовые характеристики побочных продуктов ПЭВП и ПЭНП – соответственно полиэтиленового воска (ПВ) и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ).

ГОМОГЕННЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДИМЕРИЗАЦИИ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) С ИМИНОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

**Антонов А.А.^{1,2}, Семиколонова Н.В.¹, Сошников И.Е.^{1,2}, Талзи Е.П.^{1,2},
Брыляков К.П.^{1,2}**

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

E-mail: antonov@catalysis.ru

²ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.1.

Бутены (1-бутен, *цис*-2-бутен, *транс*-2-бутен) широко используются в полимерной и нефтехимической промышленности: более 18 млн тонн производимого в год 1-бутена является сырьём для получения высокооктановых компонентов бензина, антиоксидантов, пластификаторов и гербицидов, а также применяется в качестве сомономера для процессов сополимеризации с этиленом [1]. 2-Бутены (мировое производство которых достигает 14 млн тонн в год) главным образом используются для алкилирования бензинов, а также для получения пропилена по реакции метатезиса 2-бутена и этилена [2]. Разработка новых каталитических систем для процессов селективной димеризации этилена (являющегося крупнотоннажным отходом нефтеперерабатывающих производств), особенно для получения 2-бутенов, является весьма актуальной задачей.

В данной работе был синтезирован ряд комплексов никеля (II) с иминопиридиновыми лигандами, содержащими электроноакцепторные заместители в фенильном кольце при иминном атоме азота (рис. 1).

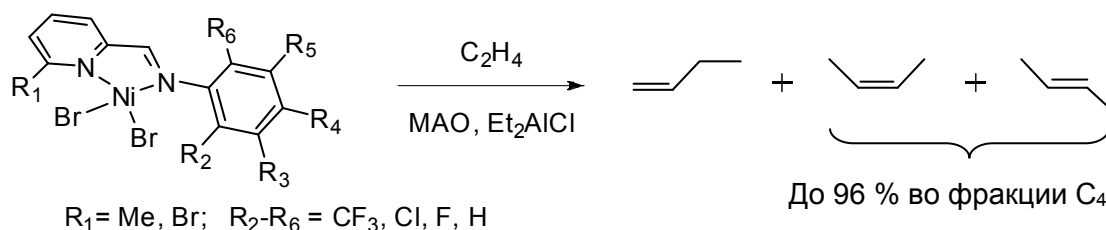


Рис. 1. Каталитические системы для димеризации этилена в бутены на основе комплексов никеля

2-иминопиридиновые комплексы никеля(II) продемонстрировали высокую каталитическую активность (до $1.92 \cdot 10^7$ г продукта $\cdot (\text{моль Ni})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$) в

димеризации этилена при использовании метилалюмоксана (MAO) или диэтилалюминийхлорида (Et_2AlCl) в качестве сокатализаторов. Основными продуктами реакции была смесь 1-бутена, *цис*- и *транс*-2-бутена, причем селективность образования фракции C_4 составляла 89-100 %. Селективность по 2-бутенам во фракции C_4 , в зависимости от строения 2-иминопиридинового лиганда и природы используемого сокатализатора, достигала 96 %.

Была продемонстрирована возможность приготовления гетерогенных катализаторов на основе нанесенных на силикагель 2-иминопиридиновых комплексов никеля, характеристики которых (активность, селективность по фракции C_4 и по 2-бутену) были сопоставимы с характеристиками гомогенных каталитических систем.

Комплексы кобальта (II) с тридентатными бис(имино)пиридиновыми лигандами продемонстрировали высокую каталитическую активность в олиго- и полимеризации этилена (до $1.8 \cdot 10^7$ г продукта $\cdot (\text{моль Co})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$) в присутствии MAO.

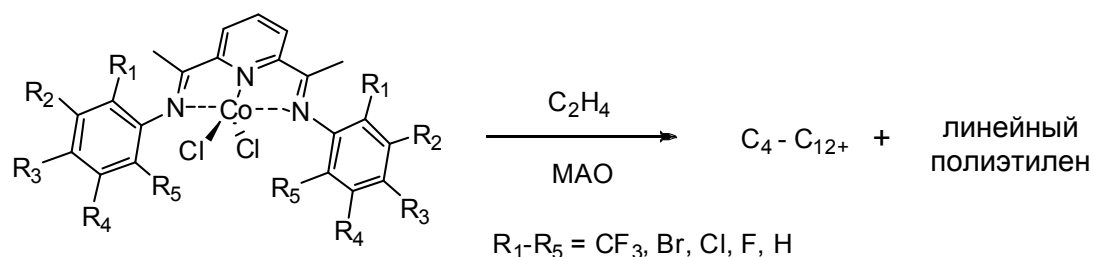


Рис. 2. Каталитические системы для димеризации и олигомеризации этилена на основе комплексов кобальта

В зависимости от природы и числа заместителей в фенильных кольцах лиганда системы на основе комплексов кобальта способны катализировать димеризацию этилена (с селективностью по 1-бутену до 98 %) либо олигомеризацию этилена с образованием фракций углеводородов $\text{C}_4\text{-C}_{12+}$, а также линейного низкомолекулярного полиэтилена ($M_n = 300\text{-}1300$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект АААА-А21-121011490008-3.

Литература:

1. M. Bender, *ChemBioEng. Rev.* 2014, **1**, 136.
2. A. S. Kharitonov, K. Yu. Koltunov, V. I. Sobolev, V. A. Chumachenko, A. S. Noskov, S. E. Kuznetsov, *Catal. Ind.* 2018, **10**, 115.

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА С КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗЬЮ $N \rightarrow Ru$ В ШЕСТИЧЛЕННОМ ЦИКЛЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ

Антонова А.С., Кумандин П.А., Винокурова М.А., Зубков Ф.И.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»,
г. Москва, 117198, ЮЗАО, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

В данной работе подробно изучена реакция метатезиса с разрывом и образованием цикла (ring rearrangement metathesis, RRM) на примере доступных метиловых эфиров 3-аллил-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот в присутствии новых рутениевых катализаторов типа Ховейды-Граббса, содержащих координационную связь $N \rightarrow Ru$ в шестичленном хелатном цикле (Схема 1). В результате реакции метатезиса образуется ранее неизвестная трициклическая система цикlopента[*b*]фуоро[2,3-*c*]пиррола. В результате исследования было обнаружено, что только *транс*-диастереоизомер по отношению к 3а,6-эпоксисидному мостику исходных сложных эфиров вступал в RRM, в то время как *цис*-диастереоизомеры полимеризуются в аналогичных условиях. Для данного процесса были подобраны специфические условия: температура от 60 до 120 °С, концентрация катализатора 0.5 мол%. Использование оригинальных катализаторов приводит к более высоким выходам продуктов, по сравнению с коммерчески доступными комплексами типа Ховейды-Граббса.

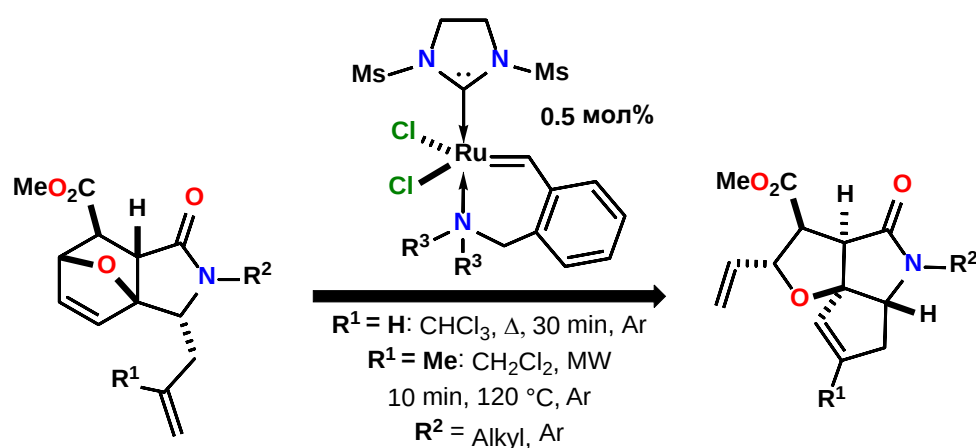


Схема 1. Ключевая реакция исследования – метатезис с разрывом и образованием цикла

Также с помощью колоночной хроматографии удалось выделить два побочных продукта реакции RRM *цис*-диастереоизомера (Схема 2). Их структура была подтверждена рентгено-структурным анализом (Рис.1). Также эти продукты могут быть получены из исходных метиловых эфиров в реакции метатезиса с раскрытием цикла этиленом (2 bar, 100 °С, 6 часов).

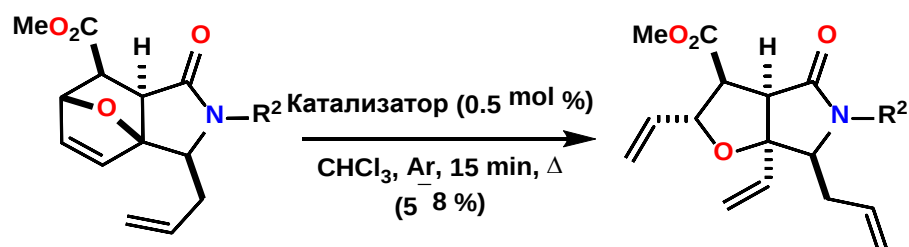


Схема 2. Образование побочного продукта в реакции метатезиса

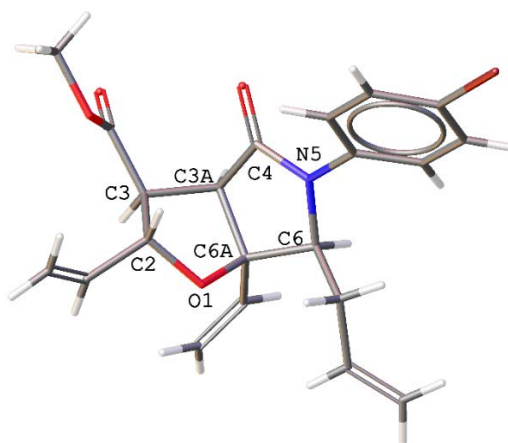


Рис. 1. Структура побочного продукта

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 021417-2-007.

Литература

1. K.B. Polyanskii, K.A. Alekseeva, P.V. Raspertov, P.A. Kumandin, E.V. Nikitina, A.V. Gurbanov, F.I. Zubkov // Beilstein J. Org. Chem. **2019**, 15, 769.2.
2. F.I. Zubkov, E.V. Boltukhina, K.F. Turchin, R. S. Borisov, A.V. Varlamov // Tetrahedron. **2005**, 61, 4099-4113.
3. Antonova, A.S.; Vinokurova, M.A.; Kumandin, P.A.; Merkulova, N.L.; Sinelshchikova, A.A.; Grigoriev, M.S.; Novikov, R.A.; Kouznetsov, V.V.; Polyanskii, K.B.; Zubkov, F.I. // Molecules **2020**, 25, 5379.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1 В СИСТЕМЕ [(SBIr(μ-Me)₂AlMe₂)⁺[B(C₆F₅)₄]⁻

Бабушкин Д.Е.¹, Панченко В.Н.¹, Bercaw J.E.², Brintzinger H.-H.³

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

E-mail: Dimi@catalysis.ru

²Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, 91125, USA

³Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, D-78464, Konstanz, Germany

В последние годы цирконоценовые комплексы нашли широкое применение в полимеризации α-олефинов для получения полимеров со специальными свойствами. В связи с потребностью максимально эффективного использования расходуемого катализатора, особое значение имеет вопрос о комплексах, составляющих основную часть катализатора непосредственно в ходе каталитического процесса. При низких температурах, в условиях «живой» полимеризации, катионы Zr-σ-полимерила были успешно идентифицированы как частицы, ответственные за внедрение мономера к олефину методом ¹H ЯМР спектроскопии [1]. Природа других комплексов циркония, суммарно представляющих основную часть катализатора в условиях процесса полимеризации, а также их влияние на кинетику процесса, до сих пор остаются не вполне ясными.

В данной работе проведено углублённое исследование системы [SBIr(μ-Me)₂AlMe₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (SBI = rac-диметилсилил-бис(1-инденил)) *in situ*, включающее мониторинг изменений UV-vis и ЯМР-спектров, в полимеризации гексена-1 в различных условиях с применением передовых и новаторских подходов и методов эксперимента.

Определена природа наблюдаемых интермедиатов и их роль в полимеризационном процессе (рисунок 1). Предложена схема реакций, связывающая наблюдаемые и гипотетические интермедиаты с продуктами реакций инициирования, роста и обрыва цепи, дезактивации и реактивации катализатора. Из полученных кинетических данных проведена оценка констант скорости ряда ключевых реакций для описания каталитического процесса полимеризации.

Результаты работы приведены в статье [2].

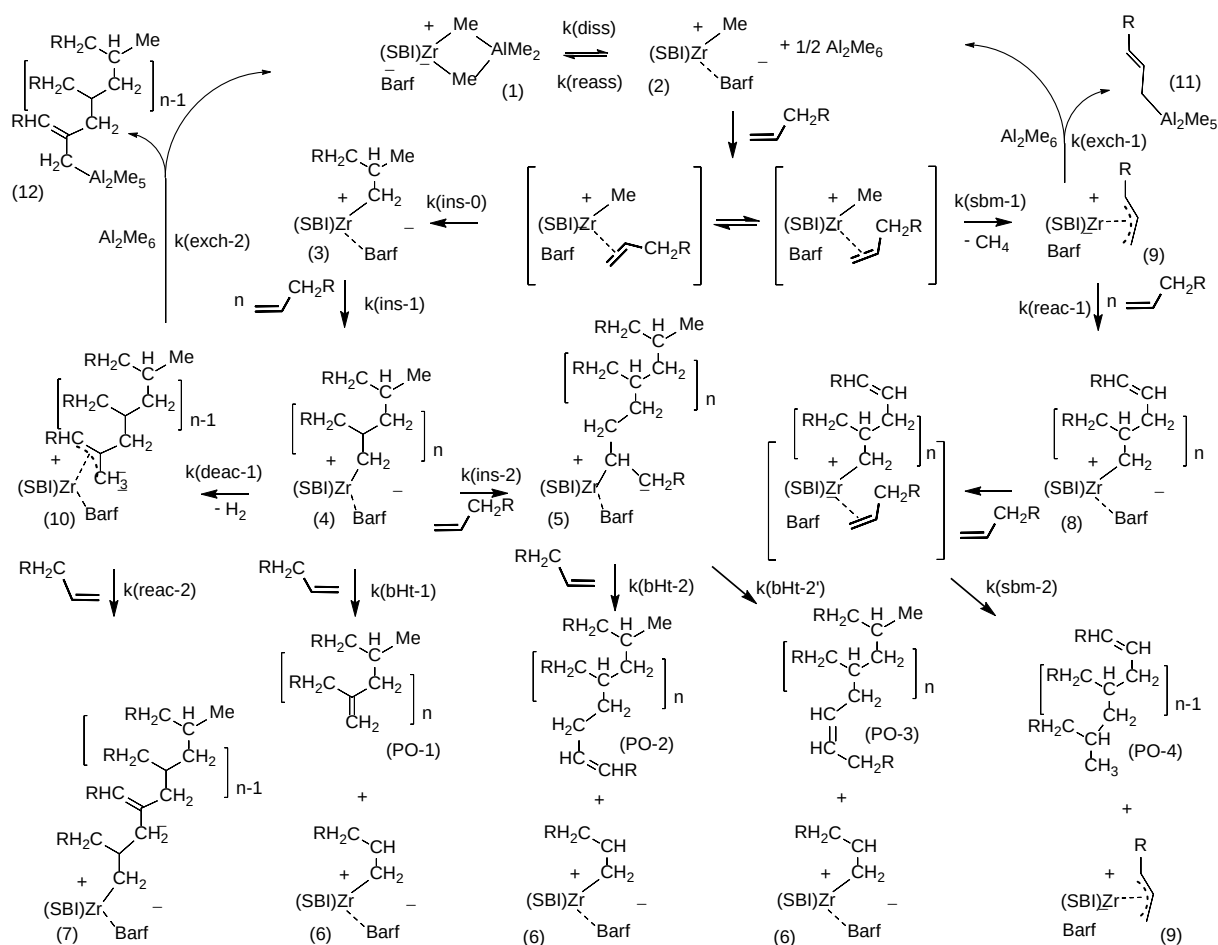


Рис. 1. Основные участники реакции полимеризации 1-гексена и предполагаемые образующиеся продукты на катионе $[\text{SBI}Zr(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ ($R=\text{n-пропил}$): предшественник катализатора **C-0** (1), Zr-алкильные и Zr-полимерильные частицы **C-1** (2–8), Zr-аллильные частицы **C-2** (9, 10), полиолефины с Al-аллильными концевыми группами **11, 12** (продукты переноса цепи с 9 и 10 на Al), полиолефины с ненасыщенными концевыми группами, возникающие при β -H-элиминировании (**PO-1 - PO3**) и метатезисе σ -связи (**PO4**).

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № AAAA-A17-117041710085-9)

Литература

1. Zh. Liu, E. Somsook, C.B. White, A. Kimberly, K.A. Rosaaen, C.R. Landis, J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 11193.
2. V.N. Panchenko, D.E. Babushkin, J.E. Bercaw, H.H. Brintzinger, Polymers. **2019**, 11(6), 936:1-21.

ТИТАН-МАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЧИСЛО И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬЮ

Барабанов А.А., Верейкина В.В., Мацько М.А., Захаров В.А.

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.*

E-mail: barabanov@catalysis.ru

Ключевым компонентом титан-магниевых катализаторов полимеризации (ТМК) пропилена являются стереорегулирующие электронодонорные соединения, обеспечивающее высокую стереорегулярность и требуемое молекулярно-массовое распределение (ММР) получаемого полимера [1], от которых зависит область его применения. До недавнего времени в качестве доноров использовались диэфиры фталевой кислоты (фталаты). В последние годы активно разрабатываются нефталатные катализаторы, содержащие в качестве доноров простые 1,3-диэфиры и сложные эфиры янтарной кислоты – сукцинаты.

При разработке стереоспецифических катализаторов ключевой задачей является понимание механизма стереорегулирования, что, в случае ТМК, осложняется присутствием в этих системах набора активных центров с различной стереоспецифичностью [2]. В этом случае, важную информацию может дать совместный анализ данных о содержании в полимере фракций с различной стереорегулярностью с данными о числе активных центров, производящих эти фракции.

Целью настоящей работы являлось определение числа активных центров (C_p^i) с различной стереоспецифичностью и реакционной способности этих центров в реакции роста (констант скорости, k_p^i) при полимеризации пропилена на современных ТМК, содержащих различные стереорегулирующие соединения: ди-бутил-фталат (ТМК-Д), 9,9-бис(метоксиметил)флуорен (ТМК-Ф) и 2,3-диизобутил-диэтилсукцинат (ТМК-С). Ключевая методология работы состояла в комбинации метода радиоактивного ингибирования полимеризации [3] с препаративным фракционированием полимеров (TREF) [4].

Было найдено, что во всех исследованных ТМК максимальную долю имеют атактические центры AS, имеющие минимальные величины k_p^i , что является причиной невысокого содержания атактической фракции в получаемых полимерах. Константы скорости роста для стереоспецифических и высоко-стереоспецифических центров (IS2, IS3), напротив, имеют максимальные значения для всех исследованных ТМК (Рис. 1).

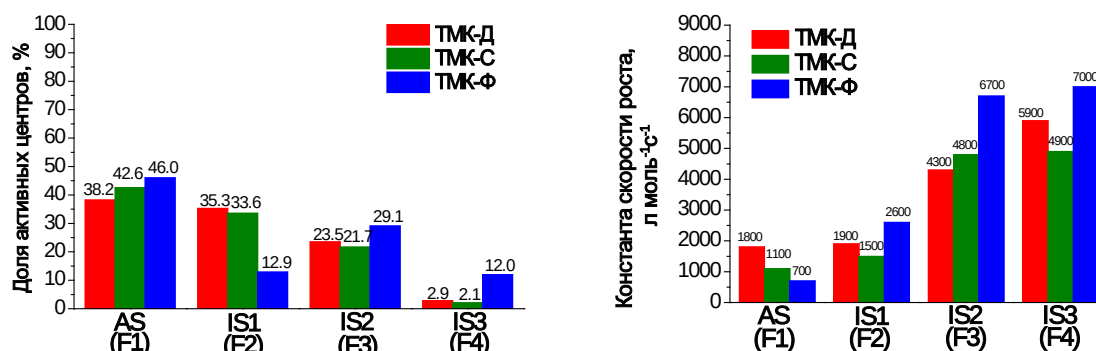


Рис. 1. Доля центров с различной стереоспецифичностью и константы скорости роста для этих центров при полимеризации пропилена на ТМК с различными стереорегулирующими соединениями.

Показано, что катализаторы ТМК-Д и ТМК-С имеют близкое распределение активных центров по реакционной способности и стереоспецифичности, в то время как катализатор ТМК-Ф имеет ряд отличий. В частности, в этом катализаторе доля центров IS2 и IS3 и их реакционная способность максимальны, а реакционная способность атактических центров AS минимальна.

Найдено, что введение внешнего донора – циклогексил-метил-диметоксисилана при полимеризации пропилена на ТМК-Д приводит к увеличению стереорегулярности полимера (доли изотактических фракций) за счет более высокой доли стереоспецифических центров, имеющих высокую реакционную способность.

Литература

1. T. Taniike, M. Terano, *Adv. Polym. Sci.* 2013, **224**, 81.
2. B. Liu, T. Nitta, H. Nakatani, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, **204**, 395.
3. G.D. Bukatov, V.S. Goncharov, V.A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 1751.
4. M. Nikolaeva, M. Matsko, V. Zakharov, *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, **135**, 46291.

ЗАКРЕПЛЕНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) В СТРУКТУРЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ Pd/MgAlO_x КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Бельская О.Б.¹, Лихолобов В.А.²

*¹Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал),
г. Омск, 644065, ул. Нефтезаводская, д. 54.*

E-mail: obelska@ihcp.ru

*²ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.*

Нанесенные палладиевые катализаторы являются классическими катализаторами гидрирования. Среди них отдельное направление применения имеют палладиевые катализаторы основного типа, в том числе полученные с использованием слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [1]. СДГ общей формулы $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[An^{-x/n}] \cdot mH_2O$ имеют структуру, сформированную из бруситоподобных слоев и компенсирующих заряд анионов, расположенных в межслоевом пространстве и, благодаря особенностям строения, имеют большой потенциал для направленного варьирования как свойств носителя, так и нанесенного металла. Однако лишь в отдельных работах для этих материалов рассматриваются вопросы, связанные с изучением механизма взаимодействия предшественник-носитель и роли этого взаимодействия в формировании свойств нанесенного металла. Ранее нами были выполнены детальные исследования в этом направлении для системы MgAl-СДГ-хлоридные комплексы Pt(IV) [2]. Целью настоящей работы являлось установление закономерностей формирования частиц нанесенного палладия в системе MgAl-СДГ- $[PdCl_4]^{2-}$. Для исследований был выбран хлоридный комплекс Pd(II), который традиционно применяется при синтезе нанесённых катализаторов, однако, в отличие от $H_2[PtCl_6]$, является более лабильными в процессах лигандного обмена и подвергается заметному гидролизу в водных растворах и при контакте с поверхностью оксидных носителей. Для синтеза были использованы MgAl-СДГ с Mg/Al=2-4 и межслоевыми анионами, различающимися обменными свойствами (CO_3^{2-} и OH^-). Интеркалирование Pd-комплексов в межслоевое пространство СДГ осуществляли также в процессе регидратации смешанного оксида в водном растворе $H_2[PdCl_4]$. Для

исследования трансформации носителя и палладиевых форм на различных стадиях синтеза были использованы методы РФА, UV-VIS, РФЭС, ТПВ, ЭМ, XAFS. Свойства полученных катализаторов изучались в реакциях аквафазного гидрирования фурфурола и тринитробензойной кислоты.

Показана возможность в зависимости от локализации предшественника получать катализаторы, различающиеся размером, морфологией и электронным состоянием частиц нанесенного палладия. При закреплении Pd-предшественника в межслоевом пространстве СДГ происходит образование неизометричных агломерированных палладиевых частиц (рис. 1 б,в), которые обладают более высокой активностью в гидрировании фурфурола. Показано, что в условиях аквафазной реакции происходит регидратация алюмомагниевого оксидов с образованием активированной формы MgAl-СДГ, которая способствует направлению превращения фурфурола через гидрирование фуранового цикла. Закрепление палладия на алюмомагниевого носителях с различной основностью (изменение доли магния) способно существенно влиять на адсорбцию тринитробензойной кислоты и направление ее превращения. Если при Mg/Al=2 преимущественно происходит исчерпывающее гидрирование до триаминобензола, то при Mg/Al=4 при полной конверсии субстрата основным продуктом (до 70%) является нитродиаминобензол.

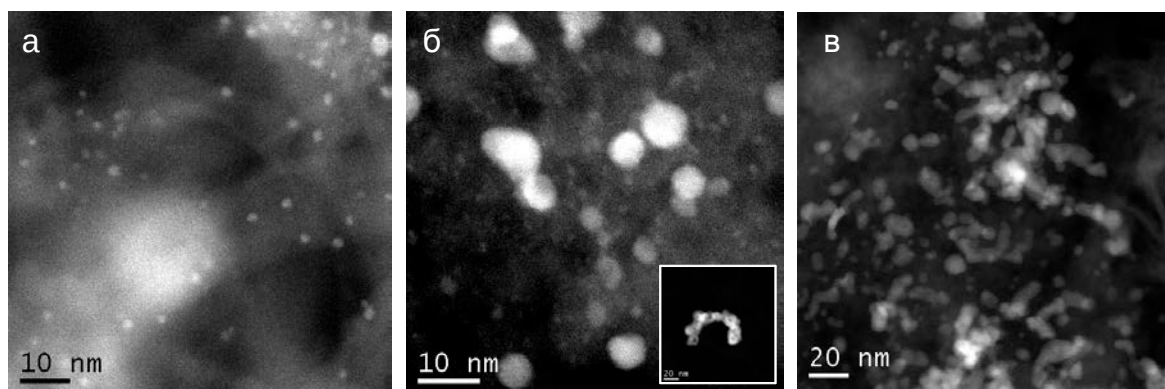


Рис. 1. STEM-HAADF изображения образцов с различной локализацией $[\text{PdCl}_4]^{2-}$: 1%Pd/MgAlOx (CO_3) (а), 1%Pd/MgAlOx (OH) (б) и 1%Pd/MgAlOx (R) (в).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект AAAA-A21-121011490008-3)

Литература

1. B.A. Silletti, R.T. Adams, S.M. Sigmon, et al., *Catal. Today* 2006, **114**, 64.
2. O.B. Belskaya, V.A. Likholobov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, 90, 495.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РЕАКТОРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

**Бревнов П.Н.¹, Гаврилов Ю.А.¹, Лашманов Н.Н.², Жучков В.И.²,
Крашенинников В.Г.¹**

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.

E-mail: pbrevnov@rambler.ru

²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
г. Москва, 119571, проспект Вернадского, д. 86.

Введение эластомерной фазы, например, этилен-пропиленового сополимера (СЭП), в сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) на стадии синтеза дает возможность повысить износостойкость СВМПЭ в условиях абразивного и эрозионного износа. Другим перспективным направлением работы является разработка высокоэластичных материалов (обладающих низким модулем упругости и способностью к большим обратимым деформациям) с высокой прочностью.

Синтез реакторных смесей (РС) осуществляли в присутствии высокодисперсного катализатора $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ (размер частиц примерно 1 мкм) в среде н-гептана при 60 °С. На первой стадии получения РС проводили полимеризацию этилена, при достижении заданной концентрации СВМПЭ в реактор вводили пропилен, создавая необходимое соотношение мономеров в реакционной среде, и осуществляли сополимеризацию этилена и пропилена при постоянных концентрациях мономеров. Образующийся на второй стадии сополимер частично растворялся в н-гептане. Состав реакционной среды на стадии сополимеризации определяли методом ГЖХ, периодически отбирая пробы из газовой фазы.

Для исследования СЭП, входящих в состав реакторных смесей, были проведены отдельные эксперименты по синтезу сополимеров в таких же условиях, как и на второй стадии получения РС. По данным ИК-спектроскопии содержание пропиленовых звеньев в сополимерах, синтезированных при различных соотношениях мономеров в реакционной среде, составило от 10 до 25 мол.%. Фракционный анализ сополимеров показал наличие фракций, значительно различающихся по содержанию пропилена.

Исследование механических свойств РС показало, что введение СЭП в СВМПЭ приводит к снижению модуля упругости (в 2-3 раза по сравнению с СВМПЭ при содержании 15-30 масс.% сополимера с содержанием пропиленовых звеньев 25 мол.% (СЭП25)), в то же время происходит значительное снижение деформационно-прочностных характеристик. Экстракция растворимой в нефрасе при температуре 60°C (то есть растворимой в условиях синтеза) фракции сополимера приводит к повышению прочности РС до значений, близких к прочности СВМПЭ. Количество экстрагированной фракции сополимера составляет 10-15 % от количества СЭП25, содержащегося в РС. Таким образом, основной причиной значительного снижения деформационно-прочностных характеристик РС является наличие растворимой в реакционной среде фракции сополимера, которая при выделении (осаждении изопропанолом) осаждается на поверхности насцентных частиц.

Испытание РС на гидроабразивный износ при высокоскоростном воздействии водно-песчаных суспензий и абразивный износ по шкурке показало, что введение СЭП приводит к заметному повышению износостойкости РС по сравнению с СВМПЭ. Так, гидроабразивный износ РС, содержащей 30 масс.% сополимера СЭП25, в 2 раза ниже по сравнению с СВМПЭ, снижение износа по шкурке составляет около 30%. Для испытания на износостойкость использовали РС после экстракции растворимой в нефрасе при 60 °C фракции сополимера.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение государственного задания по теме № 0082-2014-0014.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА: НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Букатов Г.Д.

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.
E-mail: bukatov@catalysis.ru*

Более 65 лет минуло со времени открытия катализаторов Циглера-Натта. Первые каталитические системы $\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ для получения полиэтилена и $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ для производства изотактического полипропилена были значительно улучшены до современных высокоактивных титанмагниевого катализаторов (ТМК), в частности, состава $\text{TiCl}_4/\text{ID}/\text{MgCl}_2 - \text{AlEt}_3/\text{ED}$ (ID и ED – внутренние и внешние электронодонорные соединения) для получения ПП. Накоплен огромный экспериментальный материал по исследованию кинетики и механизма действия катализаторов при полимеризации этилена и пропилена. Многие представления об образовании и строении активных центров (АЦ), реакциях роста и переноса цепи были сформулированы за эти годы. Однако ряд важных экспериментальных фактов остается до сих пор трудно объяснимым.

1. Константы переноса цепи с водородом на ТМК при полимеризации пропилена на порядок выше, чем при полимеризации этилена. При этом активные центры катализаторов имеют практически одинаковое ближайшее октаэдрическое окружение титана: 4 атома хлора, активная $\text{Ti} - \text{CH}_2$ связь и хлорная вакансия для координации мономера. Непонятно почему водород гораздо активнее реагирует с одинаковыми АЦ в присутствии пропилена, чем этилена. Кроме того, порядок этой реакции по водороду разный: первый в случае этилена и близкий к половинному при полимеризации пропилена, причем как на малоактивном катализаторе TiCl_3 , так и на высокоактивном ТМК.
2. Молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера (ПЭ и ПП) является сравнительно широким. При разложении ММР на минимальное число пиков (компоненты Флори), соответствующих разным АЦ, обычно получают 4 пика с интервалом между ними примерно $\log M = 0.5$ (M – молекулярная масса полимера). Различия между крайними пиками составляет $\log M = 1.5$, т.е. значения M различаются в 30 раз. Чем отличаются соответствующие АЦ –

константами роста цепи или константами переноса цепи? При этом ММР близки как в присутствии H_2 , так и в его отсутствии, когда протекают другие реакции переноса цепи. Почему такие большие различия констант при близком строении АЦ?

3. Энергия активации скорости полимеризации пропилена в интервале температур 30 – 70 °С составляет 14 ккал/моль для малоактивного катализатора $TiCl_3$ при полимеризации в гептане и небольшом давлении пропилена (Натта, 1959) и 14-15 ккал/моль для высокоактивного ТМК в жидком пропилене (Pater et al., 2002; Батыршин и др., 2019). При повышении температуры от 70 до 80 °С скорость полимеризации пропилена увеличивается незначительно. Непонятно почему наблюдается практически одинаковая энергия активации для сильно различающихся по скорости (на два порядка) каталитических систем, и происходит резкий излом Аррениусовской зависимости.

4. Скорость полимеризации пропилена на ТМК простого состава ($TiCl_4/MgCl_2$) резко снижается со временем полимеризации (в несколько раз за 1 ч), а скорость полимеризации этилена стабильна (Giannini, 1983). Если снижение скорости полимеризации пропилена объяснять дезактивацией АЦ из-за взаимодействия ТМК с сокатализатором AlR_3 , то непонятно почему эта дезактивация не наблюдается при полимеризации этилена.

5. Скорость полимеризации этилена на ТМК значительно увеличивается при небольшом (несколько процентов) добавлении пропилена, хотя доля аморфной части увеличивается в небольшой степени (в 1.5 раза) и заметно уменьшается в присутствии водорода.

В докладе предлагается новый взгляд на механизм полимеризации, связанный с влиянием полимера на свойства АЦ и позволяющий объяснить вышеприведенные и другие факты. Согласно этим представлениям каждый АЦ при полимеризации может производить цепи разной длины.

PRO_СИБУР Деполимеризация пластиковых отходов в олефины

Буслов И.В.

ООО «СИБУР» 117218, Москва, ул. Кржижановского, д. 16/1,

busloviv@sibur.ru

Полиолефины давно стали неотъемлемой частью нашей повседневной жизни. Имея множество преимуществ, они тем не менее все чаще подвергаются критике из-за того, что переработка упаковочных, гигиенических материалов, составляющих большую часть применений с коротким сроком жизни, плохо развита. Попадая в окружающую среду вместе с другими видами отходов эти материалы представляет угрозу для экологии. Так, с 2021 года на всей территории Евросоюза будут запрещены несколько видов одноразовых изделий (одноразовая посуда, трубочки-соломинки, гигиенические палочки), подобный запрет в этом году прорабатывается и в России.

На сегодняшний день, эффективные методы переработки полиолефинов по своему уровню развития отстают от методов их производства (за исключением, возможно, механических методов). В докладе будет дан краткий обзор состояния химических методов переработки, позволяющей вовлекать многокомпонентные смеси пластиковых отходов с преобладанием содержания полиолефинов в новый производственный цикл, освещены основные причины, мешающие полномасштабному внедрению этих технологий и перспективы их внедрения в России. Отдельно будут рассмотрены методы получения низших олефинов из полиолефинового сырья в процессах термokatалитической деполимеризации, рассмотрены перспективные подходы, включая использование гетерогенных каталитических систем для увеличения выхода олефинов, повышения селективности, снижения температуры процесса.

В заключение будут рассмотрены главные вызовы, связанные с типичными составами пластиковых фракций, отсортированных из потока Твердых Коммунальных Отходов (ТКО), влиянием отдельных компонентов на оборудование и катализатор, требования к чистоте получаемых продуктов, а также возможности по интеграции этих продуктов в производственные цепочки СИБУР.

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ 1,3-БУТАДИЕНА С МЕТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Быков М.В., Суслов Д.С., Абрамов З.Д., Пахомова М.В.

*ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.*

E-mail: bykov@chem.isu.ru

Реакция теломеризации, представляющая собой каталитическую линейную димеризацию 1,3-диенов с последующим присоединением нуклеофила, позволяет получать функционализированные производные октадиена, практически со 100%-ной атом-эффективностью, что соответствует большинству принципов «зеленой химии». Получаемые продукты теломеризации нашли свое применение в качестве прекурсоров для пластификаторов, промышленных мономеров, растворителей, ингибиторов коррозии и нелетучих гербицидов [1, 2]. Кроме того, процесс теломеризации рассматривается в качестве потенциального пути повышения ценности сырья, получаемого из биомассы [3, 4]. Типичными катализаторами теломеризации диенов являются соединения палладия [2, 5]. В присутствии таких катализаторов осуществлены процессы теломеризации диенов со спиртами, аминами, карбоновыми кислотами, водой, CO₂ и т.д.

Следует отметить, что зачастую при проведении реакции теломеризации протекают побочные процессы гидрофункционализации и димеризации диенов. Так, например, при теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом помимо основных продуктов (1-метокси-2,7-октадиен и 3-метокси-1,7-октадиен) могут быть получены продукты димеризации диена 1,3,7-октатриен (каталитическая димеризация) и 4-винилциклогексен (реакция Дильса-Альдера) (Рис. 1). Поскольку все эти три каталитических процесса являются родственными и могут протекать параллельно, то варьирование природой лигандов при переходном металле и условиями реакции можно управлять направлением реакции, т.е. селективностью катализатора по отношению к тем или иным продуктам.

В докладе представлены результаты по испытанию в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия общей формулы [Pd(acac)(L)_n]BF₄,

где при $n = 2$ $L = \text{PCyPh}_2$, PCy_2Ph , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$, три-2-фурилфосфин, три-2-тиенилфосфин; а при $n = 1$ $L =$ 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксидифенил и 2- дициклогексилфосфино -2',4',6'-триизопропилдифенил.

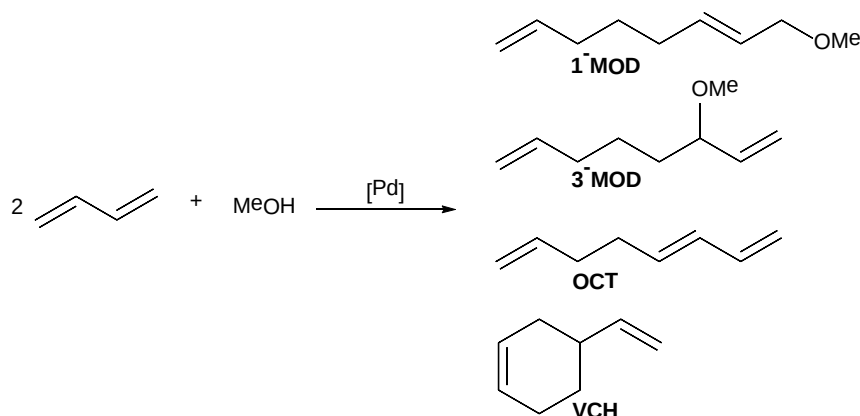


Рис. 1. Возможные продукты при теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом

Наиболее интересные результаты были получены при использовании комплексов $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$ и $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{TOMPP})_2]\text{BF}_4$. Разработанные катализаторы на их основе по своей стабильности и селективности могут быть отнесены к эффективным катализаторам теломеризации бутадиена с метанолом, позволяющие получать метоксиоктадиены с высоким выходом при хемоселективности 76-94% и небольших загрузках палладиевого комплекса (0,001 – 0,0025 мольн.%). Так же следует отметить, что достигается высокое значение числа оборотов катализатора (60000 моль $_{(\text{C}_4\text{H}_6)}$ /моль $_{(\text{Pd})}$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00046)

Литература

1. A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2009, **48**, 3598.
2. Faßbach T.A., Vorholt A.J., Leitner W. *ChemCatChem* 2019, **11**, 1153.
3. P.C. Bruijninx, R. Jastrzebski, P.J. Hausoul, R.J.K. Gebbink, B.M. Weckhuysen, *Organometallics and Renewables*, 2012. **39**, 45.
4. U.M. Dzhemilev, R.V. Kunakova, N.Z. Baibulatova, G.A. Tolstikov, L.M. Zelenova, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1982, **30**, 1506.
5. N. Herrmann, D. Vogelsang, A. Behr, T. Seidensticker, *ChemCatChem*. 2018, **10**, 5342.

SURFACE OXYGEN SPECIES IN OXIDATIVE COUPLING OF METHANE ON La_2O_3

Vovk E.I., Zhou X., Yang Y.

ShanghaiTech University, Shanghai, 201210

evovk@shanghaitech.edu.cn

The catalyst activity in OCM reaction is correlated with specific surface oxygen O^* species on the in situ cleaned La_2O_3 surface.¹ However, the nature of this species responsible for methane activation as well as the reaction pathway are not clear yet.² To understand the nature of this species its reactivity to OCM related compounds, both oxidants and reductants, is tested indicating that the O^* sites is an intrinsic surface structure sensitive to surface carbon related species. After in situ Ar^+ etching, XPS directly demonstrates the clean La_2O_3 surface with no O^* species which are subsequently formed during the intrinsic surface reconstruction within some minutes. The charge balance analysis confirms that the oxygen in the O^* species has a formal oxidation state of -1, indicating it as peroxide. Thus, this study first time provides experimental evidence that a peroxide in near surface region of La_2O_3 is an OCM active catalytic center.

The authors would like to thank National Natural Science Foundation of China (No. 91745105, 22072092), the Shell Global Solutions International B.V. for additional funding provided through The Shell Foundation Grants (No. 15 PT66201).

Literature

1. J. H. Lunsford, *Catal. Today* 2000, **63** (2), 165–174.
2. Z. Liu, J. P. Ho Li, E. Vovk, Y. Zhu, S. Li, S. Wang, A. P. van Bavel and Y. Yang, *ACS Catal.* 2018, **8**, 11761–11772.

КИСЛОРОДНЫЕ ЦЕНТРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ЛАНТАНА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

Вовк Е.И., Zhou X., Yang Y.

ShanghaiTech University, Shanghai, 201210

evovk@shanghaitech.edu.cn

Активность катализатора La_2O_3 в окислительной конденсации метана (ОКМ) коррелирует с присутствием на очищенной поверхности особого вида кислорода, обозначаемого O^* .¹ Однако природа этого кислорода, его ответственного за активацию метана, а также механизм реакции пока не выяснены.² Чтобы понять природу этих активных центров, была исследована их реакционная способность к реагентам и продуктам реакции ОКМ (как окислителями, так и восстановителями). Полученные результаты указывают на то, что O^* центры являются частью собственной поверхностной структуры оксида лантана, и проявляют особую чувствительность ко всем углеродсодержащим компонентам на поверхности. Непосредственно после травления поверхности катализатора ионами Ar^+ метод XPS демонстрирует чистую поверхность La_2O_3 без примесей O^* центров, они появляются на поверхности в течение нескольких минут после травления в результате самопроизвольной реконструкции поверхности. Анализ баланса заряда методом XPS подтверждает, что кислород в O^* центрах имеет формальную степень окисления -1, указывая на пероксидную природу активных кислородных центров. Таким образом, в данной работе впервые представлены экспериментальные доказательства того, что активным каталитическим центром на поверхности La_2O_3 является пероксид в приповерхностной области.

Авторы благодарят фонд Научных исследований Китая (National Natural Science Foundation of China, No. 91745105, 22072092) за финансовую поддержку, а также фонд компании Шелл (Shell Global Solutions International B.V.) за дополнительную поддержку (грант No. 15 PT66201).

Литература

1. J. H. Lunsford, *Catal. Today* 2000, **63** (2), 165–174.
2. Z. Liu, J. P. Ho Li, E. Vovk, Y. Zhu, S. Li, S. Wang, A. P. van Bavel and Y. Yang, *ACS Catal.* 2018, **8**, 11761–11772.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА ОСНОВЕ АНСА-ЦИРКОНОЦЕНОВ: ОТ МЕТОДА ПОЛНОГО ПЕРЕБОРА К РАЦИОНАЛЬНОМУ ДИЗАЙНУ СТРУКТУРЫ

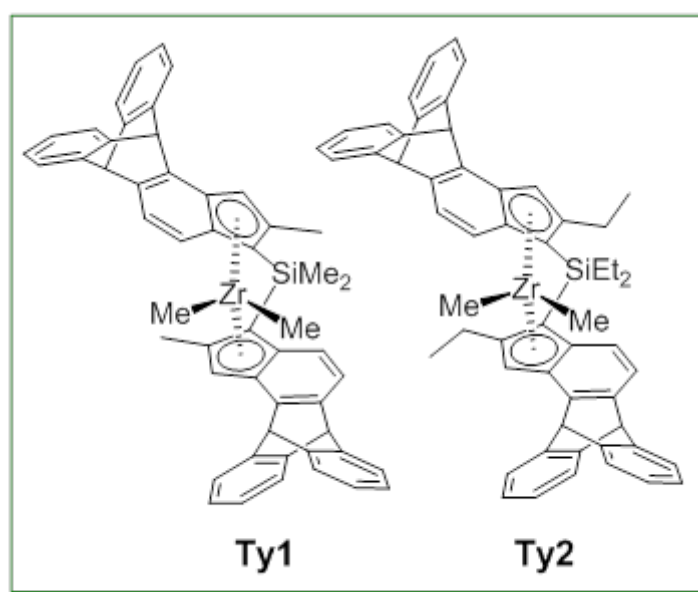
Кулябин П.С., Горюнов Г.П., Шариков М.И., Самсонов О.В., Измер В.В.,
Уборский Д.В., Воскобойников А.З.

*Московский ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», Химический факультет,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

Традиционный подход к созданию молекулярных катализаторов полимеризации олефинов заключается в направленном синтезе библиотек металлоорганических предкатализаторов с последующими испытаниями активированных комплексов в полимеризации и сополимеризации олефинов. Этот метод полного перебора предполагает решение двух основных задач. Во-первых, необходимо тем или иным образом выбрать структурный мотив, который предполагается оптимизировать. За этим следует трудоемкий синтез десятков комплексов переходных металлов и их последующие испытания. Для анса-металлоценов подгруппы титана проблема отбора перспективных семейств имеет меньшее значение, учитывая известный широкий набор данных, относящихся к каталитическим свойствам различных семейств комплексов этого типа. Вместе с тем, эффективный синтез широких библиотек комплексов для каждого из таких семейств остается весьма востребованным. В докладе подробно рассмотрены результаты разработки подходов к параллельному синтезу большого числа анса-металлоценов и аналогичных соединений, что значительно облегчает задачу оптимизации структуры предкатализаторов.

Вышеупомянутый синтетический подход способен повысить производительность исследований в рамках метода полного перебора, который вместе с тем не вполне отвечает требованиям сегодняшнего дня, когда исследователю доступны инструменты молекулярного моделирования и рационального дизайна при помощи расчетных методов. То, каким образом можно эффективно применять эту методологию подробно рассмотрено во второй части доклада на примере успешной разработки катализаторов на основе анса-цирконоценов $Ty1$ и $Ty2$, включающих η^5 -циклопента[а]триптиценильные фрагменты в качестве стерически жесткого заместителя в каждом η^5 -фрагменте,

которые содержат две из трех «спиц» триптицевого «колеса» и, таким образом, определяют трехмерную структуру «активной полости» катализатора. При активации указанных комплексов анилиний перфторфенилборатом ($[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ или АВ) даже при 120°C стереошибки в образующемся изотактическом полипропилене с трудом обнаруживаются методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C . Это означает, что энантиоселективность образующихся катализаторов превышает 6-7 ккал/моль, то есть менее одной стереошибки на каждые 4000 единиц мономера. Это соответствует приблизительно одной стереошибке на каждые 73000 внедренных молекул мономера при комнатной температуре. Изотактический полипропилен, полученный при 120°C с использованием катализатора на основе оптимизированного комплекса Ty2, имеет $T_{\text{пл.}} = 157,9^\circ\text{C}$, $M_n = 380$ кДа и содержит лишь $\leq 0,02\%$ стереошибок и $0,47\%$ региошибок.



МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВЫСШИХ ТИОЛОВ КИСЛОРОДОМ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Гаврилов Ю.А.¹, Плетнева И.В.¹, Нефедов С.Е.²

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.

E-mail: yurii.gavrilov@yandex.ru

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31.

Известно, что комплексы переходных металлов являются высокоактивными катализаторами окисления низкомолекулярных тиолов (CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) кислородом до дисульфидов в полярных средах [1]. В то же время научный и практический интерес представляет исследование реакций окисления сульфгидрильных производных в углеводородах, катализируемых растворимыми в них комплексами переходных металлов. Практический интерес к таким катализаторам связан с их применением в промышленных процессах неэкстракционной (бесщелочной) демеркаптанизации (удаления сероводорода и легких тиолов) в природных углеводородах и продуктах их переработки.

В докладе приведены результаты исследования синтеза комплексов $\text{Cu} (+\text{II})$, растворимых в углеводородах, и кинетики катализируемой ими реакции мягкого окисления кислородом высокомолекулярных тиолов линейного и изо-строения ($\text{C}_6\text{-C}_{12}$). Металлокомплексы получали гетерогенным гетерофазным взаимодействием безводного CuCl_2 с органическими основаниями или активированным этими основаниями окислением CuCl кислородом в среде ароматических или алифатических растворителей. В качестве органических лигандов использовали совместимые с углеводородами аминспирты общей формулы $\text{R}_{3-m}\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{OH})_m$, где $m=1, 2$ и R - *n*-butyl или *n*-octyldecyl.

Детально исследовано влияние температуры, концентраций, начального отношения азотсодержащих лигандов к CuCl , давления кислорода, природы растворителя, а также влияния молярного отношения тиол/ CuCl на характер закономерностей окисления $\text{Cu} (\text{I})$ до $\text{Cu} (\text{II})$ при формировании металлокомплексов.

Структура выделенных продуктов реакции CuCl и CuCl_2 с дибутиламиноэтанолом не зависит от природы неорганического прекурсора. Состав кристаллической ячейки по данным РСА отвечает четырёхъядерному

комплексу меди $\text{Cu}_4\text{O}_4\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{Cl}_4$, что также подтверждается данными элементного анализа ($\text{Cu}_{1.1}$, $\text{N}_{1.2}$, $\text{C}_{10.8}$) соединения, полученного из CuCl .

Характер наблюдаемых кинетических закономерностей определяется строением углеводородного радикала окисляемого тиола. При окислении тиолов нормального строения наблюдается сложная зависимость скорости поглощения кислорода (стадия реактивации катализатора $\text{Cu (+I)} \rightarrow \text{Cu (+II)}$) от концентрации катализатора и молярного отношения тиол/катализатор. Вид кинетических кривых поглощения кислорода изменяется от гиперболического (молярное отношение тиол/катализатор = 1-1,2) к сигмоидному (при $\text{RSH/Cu (+II)} \geq 2,0$). При соотношении $\text{RSH/Cu (+II)} = 3,0$ индукционный период приблизительно равен 5 часам и возрастает до 27 часов при $\text{RSH/Cu (+II)} = 5,0$. При окислении тиолов изо-строения (трет-додецилмеркаптан) скорость поглощения кислорода зависит от начальной концентрации тиола и практически постоянна во времени. Наблюдаемые закономерности, видимо, связаны с изменением фазового состояния интермедиата (тиолата меди нормального строения) вследствие низкой растворимости образующихся тиолатов в углеводородах. В противоположность этому, при окислении тиолов изо-строения гомогенный характер среды сохраняется в течение всего процесса, с чем связано постоянство скорости поглощения кислорода.

Методами ^1H , ^{13}C NMR-спектроскопии и масс-спектрометрии показано, что продуктами окисления тиолов в присутствии синтезированных катализаторов являются исключительно дисульфиды линейного и изо-строения.

Ряд синтезированных металлокомплексов прошел опытно-промышленные испытания в процессе неэкстракционной демеркаптанизации газоконденсатного мазута.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания ФИЦ ХФ РАН 0082-2019-0004.

Литература

1. А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов, Журн. Нефтехимия 1999, **39**, №5, 371.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С
ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
(4R, 5R) 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-4,5-БИС-(3,5-
ДИ(ТРИФТОР-МЕТИЛ)ФЕНИЛ-ДИМЕТАНОЛЯТО)
ТИТАН(IV)ДИХЛОРИД / АОО**

**Гагиева С.Ч.^{1,2}, Тускаев В.А.^{1,2}, Буяновская А.Г.², Магомедов К.Ф.¹,
Булычев Б.М.¹**

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Химический факультет,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

E-mail: sgagieva@yandex.ru

²ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

Интерес к пост-металлоценовым катализаторам полимеризации олефинов обусловлен легкостью модификации и “настройки” комплексов на получение полиолефина с желаемыми свойствами и, в ряде случаев, высокой их эффективностью, сравнимой с металлоценовыми системами [1-6].

Ранее нами было показано, что комплексы титана (IV) с хиральными двухатомными спиртами, полученными на основе природной винной кислоты (ТАДДОЛ'ами), в сочетании с полиметилалюмоксаном (МАО), являются эффективными катализаторами полимеризации этилена и пропилена и позволяют получать полимеры с высокими значениями молекулярных масс [7,8].

В настоящей работе получен новый комплекс титана(IV) с ТАДДОЛ'ным лигандом - тетра-(3,5-ди(трифторметил)фенил)-диоксолан-диметанолом, проведены исследования его каталитической активности в реакции полимеризации этилена и его сополимеризации с высшими α -олефинами в присутствии МАО.

Лучшие результаты по активности рассматриваемой системы в обеих реакциях получены при 50 °С. Увеличение температуры полимеризации до 70 °С приводит к дезактивации системы. Молекулярная масса полученного СВМПЭ варьируется в пределах $1.94 \cdot 10^6$ - $3.25 \cdot 10^6$ Да.

В сополимеризации этилена с гексеном-1 и октеном-1 активность рассматриваемой каталитической системы достигает 2 тонн полимера/моль Ti ч атм; M_v – $4 \cdot 10^5$ - $3 \cdot 10^6$ Да). Анализ спектров ^{13}C ЯМР сополимеров этилена с октеном-1, полученных с различным соотношением сомономеров, показал, что образующиеся сополимеры

являются статистически упорядоченными; максимальное содержание октена-1 достигает 7.8 мол. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 18-13-00375. Синтез СВМПЭ выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда № 16-13-10502.

Литература

1. S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169.
2. V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 283.
3. H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, 1.
4. H. Makio, T. Fujita, *Account of Chemical Research*, **2009**, *42*, 1532.
5. M. Lamberti, M. Mazzeo, D. Pappalardo, C. Pellecchia, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2082.
6. К.П. Брыляков, *Успехи химии*, **2007**, *76*, 279.
7. Ю.Н. Белоконь, С.Ч. Гагиева, Т.А. Сухова, А.В. Дмитриев, К.А. Лысенко, Н.М. Бравая, Б.М. Булычев, D. Seebach, *Изв. РАН. Сер. Хим.*, **2005**, 2275.
8. Л.А. Ришина, Н.М. Галашина, С.Ч. Гагиева, В.А. Тускаев, Б.М. Булычев, Ю.Н. Белоконь, *Высокомолек. Соедин. А: Chem.*, **2008**, *50*, 208.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ НА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Захаров В.А.

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» г.
Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.*

E-mail: Echev@catalysis.ru

Полимеризация высших альфа-олефинов (гексена-1, октена-1, децена-1) на нанесенных титанмагниевого катализаторах (ТМК) вызывает большой научный и практический интерес.

В данной работе представлены новые данные о влиянии состава сложной титанмагниевого каталитической системы состава $\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{MgCl}_2\text{-AlR}_3/\text{D}_2$ (D_1 -дибутилфталат, D_2 -пропилтриметоксисилан) и состава реакционной среды на активность катализатора, молекулярно-массовые характеристики и изотактичность получаемых альфа-олефинов. Показаны широкие возможности целенаправленного регулирования активности титанмагниевого каталитической системы, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и изотактичности получаемого полимера. В частности, показана возможность получения высокого выхода полигексена при температурах от 30 °С до 70 °С (до 200 кг/г $\text{Ti} \cdot \text{час}$ при концентрации мономера 2 моль/л) и регулирования молекулярной массы полимера от $7 \cdot 10^4$ г/моль до $2 \cdot 10^6$ г/моль с различным молекулярно-массовым распределением (величины M_w/M_n от 3.7 до 33) и изотактичностью от 56 до 97 %.

Выполнен детальный кинетический анализ реакций переноса полимерной цепи при полимеризации гексена-1. Обсуждаются возможные причины ряда особенностей полимеризации гексена-1 по сравнению с полимеризацией этилена и пропилена на титанмагниевого катализаторах.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА КОМПЛЕКС ИЗНОСОСТОЙКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *IN SITU*

Заболотнов А.С., Новокшонова Л.А.

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.

E-mail: zabolotnov.ru@gmail.com

Методом полимеризационного наполнения получены композиционные материалы на основе СВМПЭ и наполнителей различного типа, исследованы и сопоставлены комплексы их физико-механических и износостойких свойств в области низких концентраций наполнителей. В качестве наполнителей использовали: органо-модифицированный слоистый силикат монтмориллонит (ММТ С20А), средний размер частиц 8 мкм. в процессе синтеза СВМПЭ происходит их эксфолиация на слои нанометровой толщины; графен, средний размер частиц 500 нм; синтетический дисульфид молибдена, средний размер частиц 2-5 мкм, средняя толщина 10-15 мкм; природный минерал шунгит, содержащий углерод в фуллереноподобной форме, средний размер 1,6 мкм. Модуль упругости всех исследованных композитов в области низких концентраций наполнителя (до $\phi = 6$ об. %) с повышением ϕ увеличивается монотонно нелинейно (Рис.1.1). У композитов со сверхмалым содержанием графена наблюдается снижение модуля упругости с увеличением степени наполнения в матрице СВМПЭ (Рис.1.2). На величину модуля упругости композитов оказывают сложное совместное влияние такие параметры как: природа и концентрация наполнителя, фактор формы частиц, их размер.

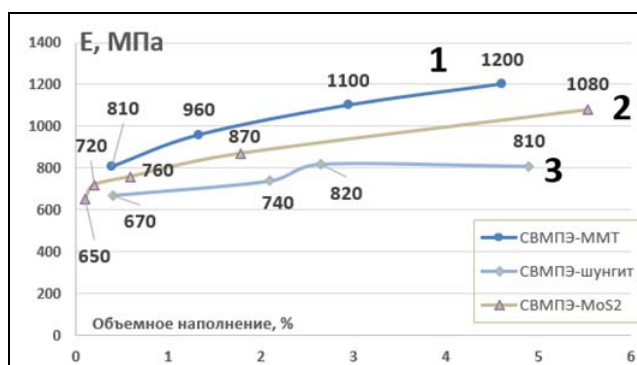


Рис. 1.1. Зависимость модуля упругости композитов от содержания наполнителя:
1-ММТ, 2- MoS₂, 3- шунгит.

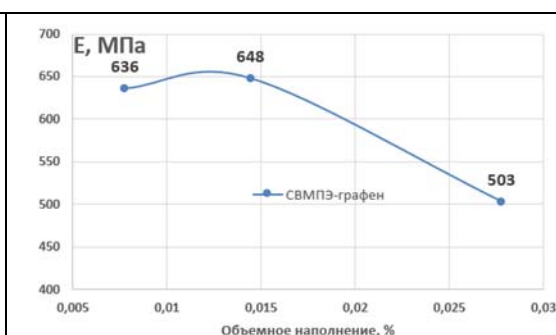


Рис. 1.2. Зависимость модуля упругости композитов с графеном от содержания наполнителя.

Наиболее сильное влияние на рост модуля упругости в данном диапазоне ϕ , оказывает ММТ (рис.1.1, кривая 1). Эксфолиация ММТ приводит к образованию большого количества пластинчатых армирующих наноэлементов и значительному увеличению межфазной поверхности.

Прочность при разрыве у всех композитов монотонно снижается с увеличением концентрации наполнителя в исследуемом диапазоне, кроме композитов с ММТ. (рис. 2.1, кривая 3). Наиболее высокую разрывную прочность при сверхнизких степенях наполнения показывают композиты с графеном (рис. 2.2.), по-видимому, в связи с наличием синергетического эффекта.

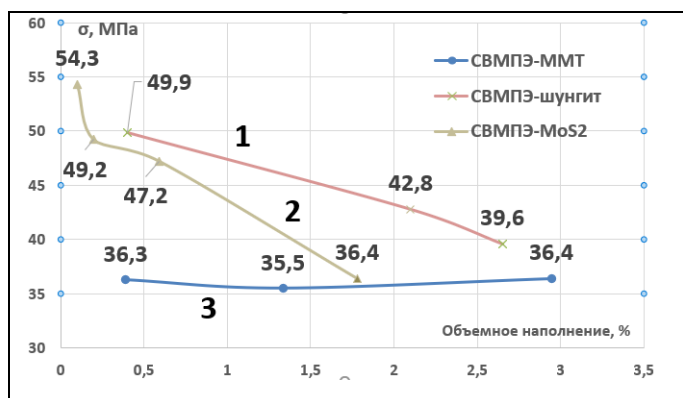


Рис. 2.1 Зависимость предела прочности композитов от содержания наполнителя: 1 – Шунгит, 2 – MoS₂, 3 – ММТ.

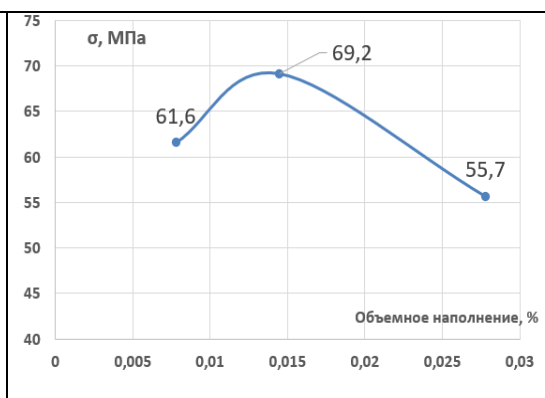


Рис. 2.2 Зависимость предела прочности композитов на основе СВМПЭ с графеном от его содержания.

Как показывают приведенные на рис. 3 результаты, все композиты показали улучшенную износостойкость по методу высокоскоростного воздействия водно-песчаной суспензии. по сравнению с чистым СВМПЭ матрицы композитов и с СВМПЭ Gur 4120 идентичной ММ. Наибольшее увеличение износостойкости (в 2,5 раза) показал композит с 0,14 масс. % графена.

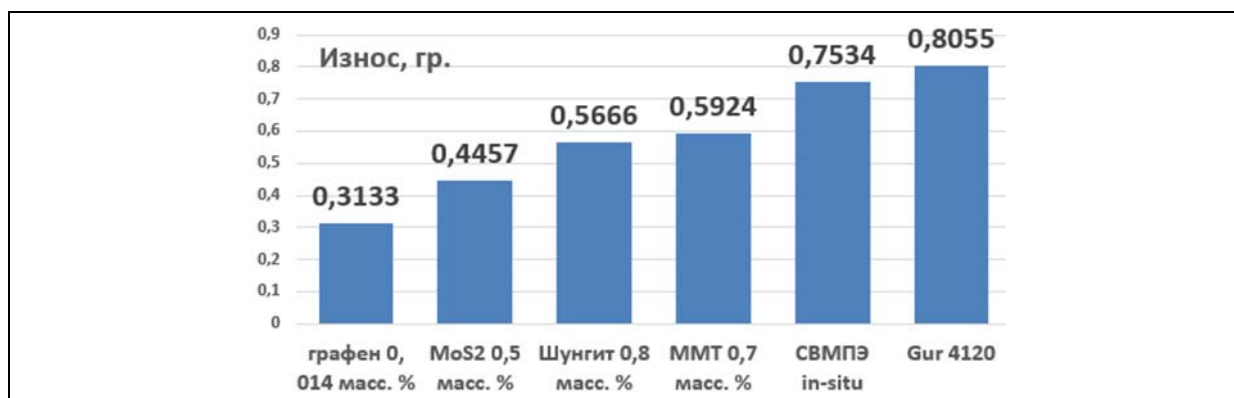


Рис. 3. Износ композиционных материалов методом высокоскоростного воздействия в водно-песчаной суспензии в сравнении с чистым СВМПЭ матрицы и СВМПЭ Gur 4120.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение Госзадания № 0082-2019-0004.

ТВОРЧЕСКОЕ НАСЛЕДИЕ ПРОФЕССОРА Ю. И. ЕРМАКОВА: БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Зибарева И.В., Альперин Б.Л., Ведягин А.А.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

E-mail: zibareva@catalysis.ru

С использованием CRIS-системы ИК СО РАН SciAct [1,2] и информационно-аналитических ресурсов Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts Plus и РИНЦ проведен библиометрический анализ творческого наследия известного специалиста в области науки о катализе д.х.н. проф. Ю.И. Ермакова (1935-1986), представленного его научными публикациями. Общее количество публикаций по SciAct (рисунок 1) – ~500, среди которых ~80 патентов. В Web of Science учтено 223 работы. Несмотря на то, что последняя из них вышла в 1989 г., цитирование трудов Ю. И. Ермакова продолжается до сих пор, свидетельствуя о том, что его творческое наследие сохраняет свою значимость. Количество цитирований по Web of Science составляет 2834, Scopus – 2712, РИНЦ – 3828. Идентифицированы наиболее цитируемые работы.

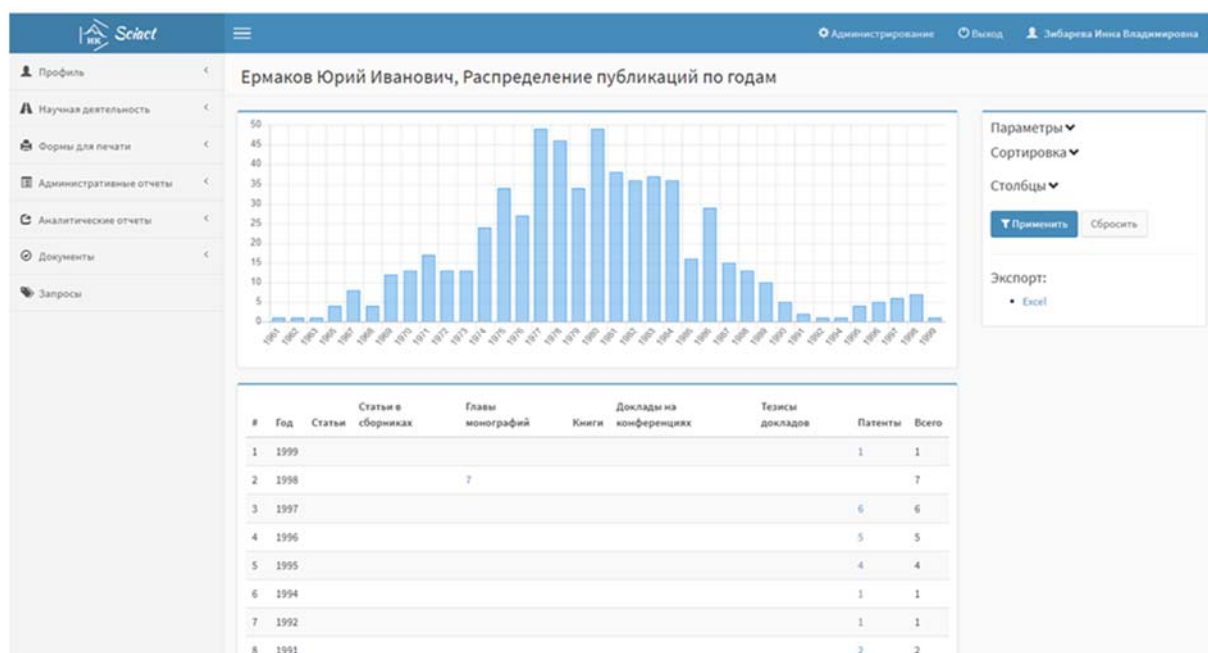


Рис. 1. Распределение публикаций Ю. И. Ермакова по годам. Данные системы SciAct

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Сокращения

CRIS – Current Research Information System

РИНЦ – Российский Индекс Научного Цитирования

Литература

1. Альперин Б.Л., Ведягин А.А., Зибарева И.В. SciAct – информационно-аналитическая система Института катализа СО РАН для мониторинга и стимулирования научной деятельности // Труды ГПНТБ СО РАН. 2015. Т.9. С.95-102.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018665317 “SciAct”. Опубликовано 4.12.2018. Заявка 2018662712 от 1.11.2018.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЙ ЭТИНИЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ АЛЬДЕГИДОВ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$

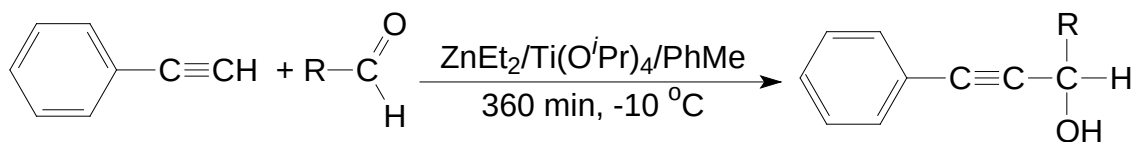
**Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашева С.И.,
Отамухамедова Г.К., Буриев Ф.Х.**

*Чирчикский государственный педагогический институт,
Ташкентская область, г. Чирчик, ул. Амира Темура, д. 104.*

E-mail: bulak2000@yandex.ru

Сегодня в ведущих странах мира ряд новых органических соединений- спирты, сложные эфиры и некоторые органической кислоты синтезируются и широко используются в промышленности с использованием катализаторов на основе бинафтолата лития на основе бутиллития и бинафтола [1-2]. В частности, японские ученые используя тетрагидрофурана и катализаторы в течение 2 часов при температуре -10°C с высоким выходом (80-90%). Синтезировали 3,3'-дифенилбинафелатные хлороксилитиевые спирты были синтезированы по реакции нуклеофильного связывания альдегидов и кетонов с триметоксилалкинами [3-4]. В результате нуклеофильного связывания фенилацетилена в присутствии с высокоселективной каталитической системой с ароматическими альдегидами синтезированы биологически активные спиральные ароматические ацетиленовые спирты и диолы [5].

Впервые в этом исследовании проведены и исследован реакция уксусного альдегида, кротонового альдегида, бензальдегида и циклогексанкарбальдегида которые являются представителями алифатических, ароматических и циклических альдегидов с фенилацетиленом в присутствии $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$ в качестве каталитической системы. При этом были синтезированы 4-фенилбутин-3-ол-2 (I), 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (II), 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (III), 1-циклогексил-3-фенилпропин-2-ол-1 (IV) по схеме:



где: R = -Me, -MeCHCH, -Ph, -cHex

На основе полученных результатов изучена природа выбранных альдегидов, пространственная структура их молекул и влияние оптической активности на выход продуктов. Систематически проанализировано влияние температуры, продолжительности реакции, природы растворителей и катализаторов, концентрации исходных материалов и их молекулярной массы на

эффективность образования новых ацетиленовых спиртов и ход химических реакций.

Определено оптимально условия для реакций выбранных альдегидов с фенилацетиленом $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$ и показано, что реакцию необходимо проводить в растворе толуола при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$, в течение 360 минут при соотношении исходных материалов и катализатора ($\text{PhCCH}:\text{RCHO}:\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) 3:1:3:0,25 моль, при этом с ацетиленовые спирты получен с максимальными выходами: 4-фенилбутин-3-ол-2 (84,4%), 1-фенилгексен-4-в-1-ол-3 (72,0%), 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (88,8%) и 1-циклогексил-3-фенилпропин-2-ол -1 (77,5%).

4-фенилбутин-3-ол-2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.18-7.27 (m, 5H, ArH), 4.78 (d, $J=6.5$ Hz, 1H, CHOH), 2.05 (d, 1H, OH), 1.56 (d, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3OH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 131.7, 128.3, 127.7, 91.3, 83.8, 58.6, 24.4.

1-фенилгексен-4-в-1-ол-3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.14-1.23 (m, $=\text{CH-CH}_3$), 4.13-4.21 (m, $>\text{CH-OH}$), 5.2 (d, 1H, OH), 5.53-5.71 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 5.91-6.27 (d, $J=5.8$ Hz, $=\text{CH-}(\text{CH}_3)$), 6.45 (m, 2H), 7.62 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 122.1, 116.8, 117.2, 96.3, 88.4, 67.5, 21.2.

1,3-дифенилпропин-2-ол-1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.82-7.74 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 5.88 (d, $J=5.8$ Hz, 1H), 2.42(d, $J=5.9$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 140.4, 131.2, 128.3, 128.7, 128.3, 128.2, 126.6, 122.5, 88.5, 86.8, 65.2.

1-циклогексил-3-фенилпропин-2-ол -1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.45-7.41 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 4.38 (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 1.95-1.90 (m, 2H), 1.86-1.78 (m, 3H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.32-1.11 (m, 5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 131.7, 131.7, 128.27, 128.24, 122., 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 28.2, 26.4, 25.92, 25.90.

Полученные новые ацетиленовые спирты были использованы в качестве биоцидов против микроорганизмов - грибов и бактерий, вызывающих биокоррозию в металлических устройствах, используемых на нефтегазоперерабатывающих заводах.

Литература

1. Shanshan Yu., Lin Pu E. Tetrahedron, 2015, **71**, 745-772.
2. Dacai Liu, Kunbing Ouyang, Nianfa Yang Tetrahedron, 2016., **72**, 1018-1023.
3. Thien S. Nguyen, Michelle S. Yang, Jeremy A. May Tetrahedron Letters, 2015, **56**, 3337.
4. Roger Fassler, Craig Tomooka, Doug Frantz, Erick Carreira PNAS, 2004, **101**, 5843–5845.
5. Suyog Marathe, Anil V Karnik. Indian Journal of Chemistry, 2018, **57**, 534-537.

ДИМЕРНЫЕ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫЕ АРИЛОКСИДЫ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

**Жарков И.В., Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бабкина О.Н.,
Саратовских С.Л., Бравая Н.М., Шилов Г.В.**

*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Московская область,
г. Черноголовка, 142432, проспект Академика Семенова, д. 1.*

E-mail: igor.zharkov@phystech.edu

Металлоценовые каталитические системы являются важным классом высокоэффективных катализаторов для гомо- и сополимеризации олефинов. Таким системам присущи высокая активность, высокая способность к внедрению сомономеров, однородность микроструктуры и композиционного состава полимерного продукта. Однако, существенным недостатком является использование метилалюмоксана (MAO) в качестве активатора. Актуальной задачей является разработка металлоценовых каталитических систем с использованием новых активаторов, альтернативных MAO и другим традиционно применяемым в этой роли веществам.

Ранее, в качестве новых активаторов нами были предложены арилоксиды изобутилалюминия, в частности $(2,6\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_3\text{O})\text{OAl}^i\text{Bu}_2$. Показано, что по активирующей способности такие соединения сопоставимы с MAO [1,2], при этом преимуществами являются простота синтеза, устойчивость при хранении, малый расход. В предыдущих работах изучались арилоксиды, содержащие две третбутильные группы в 2,6-положении арильных лигандов. Стерическая затрудненность стабилизирует эти соединения в мономерной форме, с трехкоординированным атомом алюминия, что может обуславливать высокую каталитическую активность. Интересным является вопрос, насколько принципиальны стерическая затрудненность и мономерность арилоксидов, кроме того, актуальна задача расширения класса новых активаторов.

В данной работе синтезированы новые арилоксиды диизобутилалюминия с менее стерически затрудненными заместителями в орто- положении арильного заместителя: $\text{ArOAl}^i\text{Bu}_2$ ($(\text{ArO}=2\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4\text{O})$ (**Al^tBuP**), $2\text{-Me}, 6\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_3\text{O}$ (**Al^mBuP**), $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}$ (**AlⁱBuPP**), $2\text{-Ph-C}_6\text{H}_4\text{O}$ (**Al^PBuP**), $2,6\text{-Ph}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}$ (**Al^dBuPP**), $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{O}$ (**Al^{N-1}**)), изучено их строение и активирующие свойства в процессах гомо- и сополимеризации олефинов, проведено квантово-химическое моделирование

процессов активации на примере *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂ с применением новых соединений.

Синтез проводился по реакции триизобутилалюминия с соответствующими фенолами. Молекулярные структуры были определены методом РСА для **Al_{MTBP}**, **Al_{DIPP}**, **Al_{PP}**, **Al_{DPP}**, and **Al_{N-1}**. Для всех синтезированных соединений показана димерная структура. Все димерные арилоксиды были протестированы как активаторы металлоценового комплекса *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂ в гомополимеризации этилена (Э), пропилена (П), сополимеризации Э/П и терполимеризации Э/П/5-этиледен-2-норборнена. Показано, что только **Al_{MTBP}** и **Al_{DPP}** проявляют активность во всех типах полимеризаций, активность **Al_{MTBP}** значительно выше, чем **Al_{DPP}**. С помощью квантово-химического моделирования (DFT) были оценены энергии димеризации рассматриваемых арилоксидов, показано, что именно **Al_{MTBP}** и **Al_{DPP}** образуют наименее прочные димеры. Активация комплекса *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂ моделируется как образование комплекса арилоксида с цирконоценом, с последующим первым внедрением этилена по Zr⁺–Me связи. Расчеты показали, что этот процесс наиболее выгоден для **Al_{MTBP}** и **Al_{DPP}**, что согласуется с экспериментальными данными.

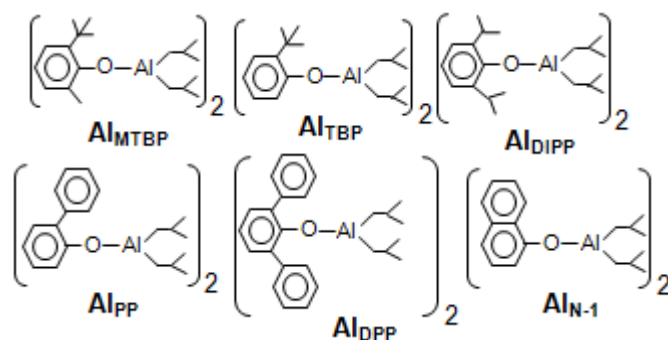


Рис.1. Изучаемые в работе димерные арилоксиды

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

Литература

1. Файнгольд Е.Е., Бравая Н.М., Панин А.Н., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н. Патент RU2588496C2, 2016.
2. Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I. *J.Appl.Polym.Sci.*, 2016, **133**, 43276.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ С НЕЧЕТНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ХОДЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ (II)

Зубкевич С.В.¹, Тускаев В.А.^{1,2}, Гагиева С.Ч.¹, Булычев Б.М.¹

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

E-mail: zubkevich.sergey@gmail.com

²ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

Олигомеризация этилена является ключевым процессом при получении линейных α -олефинов, которые затем используются для производства различных ПАВ, детергентов и сополимеров (ЛПЭНП). Координационные соединения никеля (II) традиционно используются как прекатализаторы олигомеризации этилена [1] и привлекают большой научный интерес [2, 3], в том числе из-за способности алкилировать толуол полученными олигомерами в тандемном режиме [4]. В рамках данной работы был получен ряд новых комплексов никеля (II) с лигандами производными бис(пиразолил)метана, которые эффективно катализировали олигомеризацию этилена, были способны алкилировать толуол, а также, что наиболее интересно, продуцировали олефины с нечетным количеством атомов углерода.

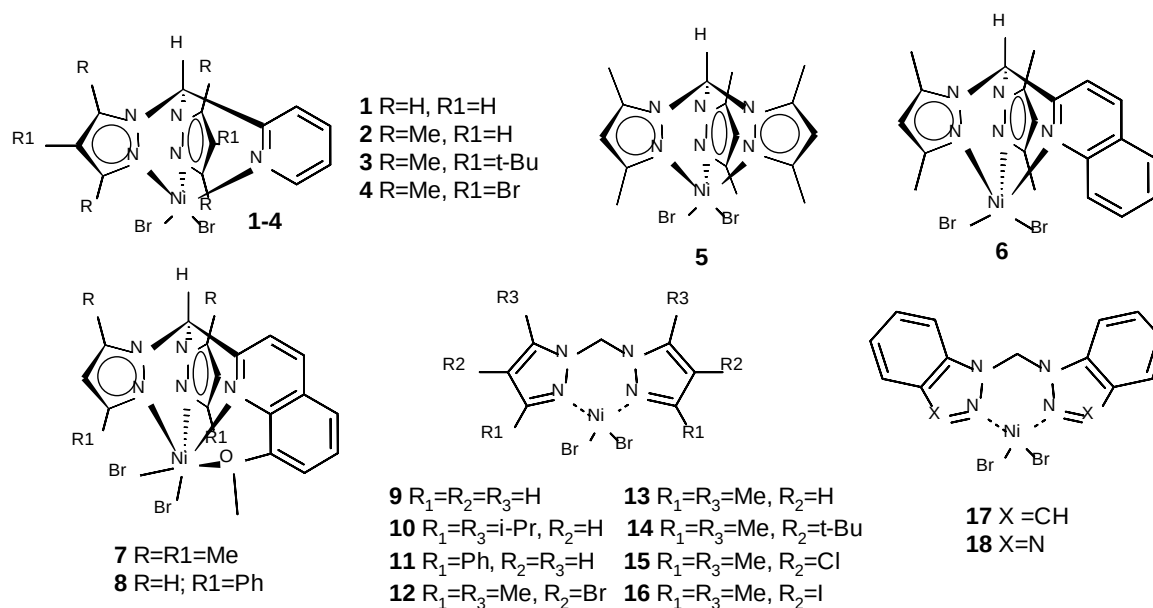


Рис. 1. Структуры комплексов никеля (II), показавших активность в олигомеризации этилена.

Вначале, были получены гетероскорпионатные комплексы никеля (II) **1-6** [5], которые после активации Et_2AlCl или $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ показали умеренные активности (от 55 до 410 кг·моль(Ni)⁻¹·ч⁻¹) в реакции олигомеризации этилена. Использование трифенилфосфина в качестве промотирующей добавки позволило поднять активность до 650 кг·моль(Ni)⁻¹·ч⁻¹, при этом также образуется смесь легких олефинов (C₄-C₈). Однако эти комплексы легко изомеризуются в растворе в более стабильные ионные соединения $[\text{L}_2\text{Ni}]^{+2}[\text{NiBr}_4]^{-2}$ и поэтому быстро деактивируются. Введение в структуру гетероскорпионатного лиганда четвертого донорного атома – кислорода, позволило стабилизировать монолигандные комплексы **7-8**, которые показали очень высокую каталитическую активность (до 12500 кг·моль(Ni)⁻¹·ч⁻¹ в присутствии PPh_3). При этом в ходе реакции помимо олигомеров этилена (C₄-C₂₀) также наблюдалось образование до 5 мол. % олефинов с нечетным количеством атомов углерода (C₇-C₁₉).

Комплексы никеля (II) с NN-бидентатными лигандами **9-18** [6-7] были менее активными, по сравнению с комплексами **7-8** (до 7200 кг·моль(Ni)⁻¹·ч⁻¹ в присутствии PR_3 , R=Cy, Ph и т.д.). Однако, они показали способность эффективно алкилировать толуол полученными олигомерами (до 60 мол. %), а также катализировали образование небольшого количества олефинов с нечетным количеством атомов углерода (до 0,8 мол. %). Более того, реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу в этом случае выступает в качестве идеальной ловушки, позволяющей вывести из сферы реакции и обнаружить легкие олефины с нечетным количеством атомов углерода (C₃, C₅). Наиболее вероятным механизмом образования таких продуктов является реакция β-алкил элиминирования [8], однако пока нельзя исключать и возможность протекания кросс-метатезиса, катализируемого соединениями никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-03-01112 (бис(пиразолил)метановые комплексы) и 18-33-20091 (гетероскорпионатные комплексы).

Литература

1. Keim, W. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, 29 (3), 235–244.
2. Wang, S.; Sun, W.-H.; Redshaw, C. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 717–741.
3. Wang, Z.; Liu, Q.; Solan, G. A.; Sun, W. H. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 350, 68–83.
4. Ojwach, S. O.; Darkwa, J. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9 (9), 2078–2096.
5. Zubkevich, S. V. et al. *Inorganica Chim. Acta* **2017**, 458, 58–67.
6. Zubkevich, S. V. et al. *New J. Chem.* **2020**, 44 (3), 981–993.
7. Zubkevich, S. V. et al. *J. Mol. Struct.* **2020**, 1206, 127692.
8. O'Reilly, M. E.; Dutta, S.; Veige, A. S. **2016**, 116 (14), 8105–8145.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВМПЭ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ И ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

**Иванькова Е.М.¹, Мясникова Л.П.², Мариненко Е.¹, Примаченко О.Н.¹,
Марихин В.А.², Глазунова В.³, Бурховецкий В.В.³, Дроботько В.Ф.³**

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН,
г. Санкт-Петербург, 199004, В. О. Большой пр., д. 31.*

E-mail: ivelen@mail.ru

²*ФГБУН Физико-технический Институт им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, д. 26.*

³*Донецкий Физико-технический Институт им. А.А. Галкина,
г. Донецк, 83114, ул. Розы Люксембург, 72*

К сожалению, промышленный синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который является важным стратегическим материалом, к тому же очень востребованным в самых разнообразных областях науки и техники и в котором так нуждается Россия, до сих пор не налажен. В то же время, во многих российских исследовательских группах продолжается поиск, как новых катализаторов, так и оптимальных условий проведения синтеза с целью получения реакторного порошка СВМПЭ для разнообразных применений, в частности, для реализации безрастворного метода получения сверхпрочных высокомодульных пленочных нитей. В этой связи особое значение приобретает исследование сложной иерархической структуры насцентного полимера, так как именно от молекулярной и надмолекулярной структуры порошка зависят свойства конечного изделия [1].

Прямым способом исследования структуры является, несомненно, электронная микроскопия (как сканирующая, так и просвечивающая). Однако каждый из этих методов имеет как свои преимущества, так и недостатки. Основным преимуществом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) является легкость в приготовлении образцов, возможность исследования их топографии и морфологии, а также большая глубина фокуса; к недостаткам данного метода относятся необходимость напыления полимерных образцов тонким слоем проводящего материала (уголь, золото, платина и т.д.) и вероятность растрескивания этого напыленного слоя под действием электронного пучка и/или деформации самого исследуемого полимера, т.е. возникновение артефактов. Что касается просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), то

с ее помощью удастся получить снимки внутренней структуры образцов при большем увеличении и большем разрешении (по сравнению с СЭМ), возможность более детального исследования и разрешения фазового состава полимера, подвергнутого химическому контрастированию; недостатками же являются сложность пробоподготовки, маленькая глубина фокуса, большая вероятность обнаружения артефактов, полученных в процессе подготовки образцов (после приготовления ультратонких срезов, контрастирования и т.д.). Таким образом, использование обоих методов электронной микроскопии дает возможность наиболее всестороннего изучения структуры полимерных материалов.

Объектами исследования являлся насцентный порошок СВМПЭ (IVA-3) с $M_w=3,1 \cdot 10^6$ г/моль, синтезированные в толуоле на катализаторе ФИО-97 [2]. Обсуждаются структурные особенности исследуемого порошка СВМПЭ, выявленные различными методами ЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-29-17023мк и 19-03-00789.

Литература

1. Reactor Powder Morphology ed. by P. Lemstra and L. Myasnikova, *Nova Sci Pub Inc.* 2011.
2. С.С. Иванчев, Е.И. Руппель, А.Н. Озерин, *ДАН*, 2016, **468**, с.538.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Ce:Si И Zr:Si И МОДИФИКАЦИИ МЕДЬЮ НА СВОЙСТВА Ce-Si И Zr-Si ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ СО В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

Каплин И.Ю., Тихонов А.В., Маслаков К.И., Локтева Е.С.

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Химический факультет,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
E-mail: kaplinigormsu@gmail.com*

Наиболее масштабным процессом получения водорода, экологически чистого источника энергии, является конверсия природного газа в синтез-газ с последующей очисткой от СО. Для использования в топливных элементах необходим H_2 высокой чистоты. Удаление следов СО можно осуществлять путем селективного каталитического окисления СО (CO-PROX). Перспективными катализаторами в этом процессе являются модифицированные медью оксидные системы [1].

В настоящей работе изучали каталитические свойства в CO-PROX оксидных систем, включающих SiO_2 и CeO_2 (Cu/CeSi) или ZrO_2 (Cu/ZrSi) и полученных с использованием темплата СТАВ по методике [2], не модифицированных и модифицированных медью (5 масс.% Cu). Соотношение M:Si составляло 1 или 4 (M = Ce или Zr). Каталитические испытания проводили на установке УЛКат-1 («УНИСИТ», Россия), оснащенной проточным стальным реактором с неподвижным слоем катализатора (150 мг) в интервале 50–450 °C. Состав реакционной смеси 4 об.% СО, 3 об.% O_2 , 13 об.% N_2 и 80 об.% H_2 , 95 мл/мин. Состав газовой смеси на выходе из реактора определяли методом ГХ (Хроматэк–Кристалл 5000.2, «Хроматек», Россия), применяли колонку Carboxen-1010 PLOT («Supelco», США).

Результаты каталитических испытаний представлены на Рис.1, а. При 50–200 °C конверсии СО ($X(CO)$) и O_2 ($X(O_2)$) составляли менее 10% на катализаторах CeSi, независимо от соотношения Ce:Si (1 или 4). При повышении T до 250 °C $X(CO)$ и $X(O_2)$ увеличились в случае CeSi(1:1), в то время как для CeSi(4:1) они изменились незначительно. Таким образом, несмотря на относительно низкое содержание церия, CeSi(1:1) обеспечивает более высокие значения $X(CO)$, $X(O_2)$ и селективности по CO_2 ($S(CO_2)$) при повышенных T . Причины такого поведения

можно объяснить с помощью результатов ТПВ-Н₂ (рис.1, б), позволивших обнаружить более высокую мобильность кислорода решетки для CeSi(1:1).

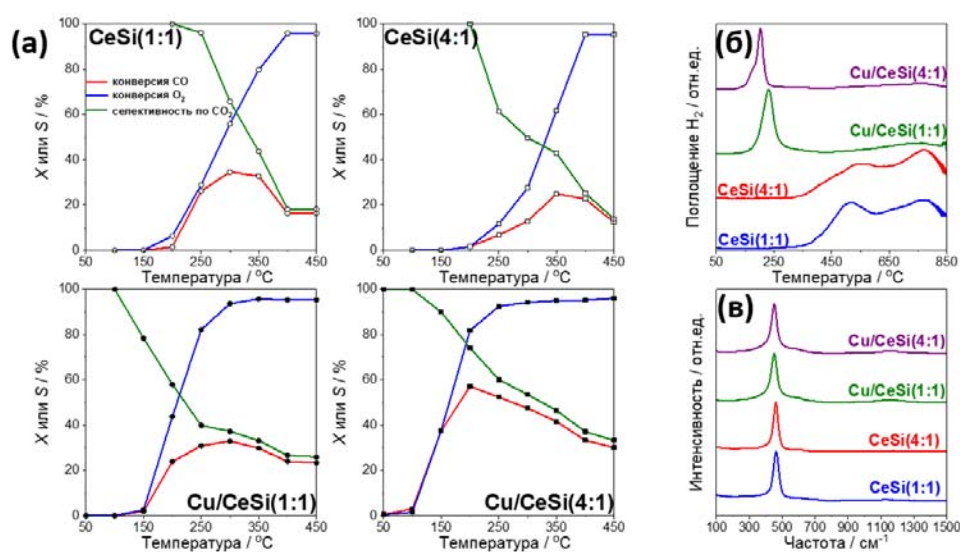


Рис. 1. (а) - Каталитические результаты; (б) - профили ТПВ-Н₂; (в) - спектры КР.

Модификация медью приводит к улучшению каталитических свойств только в случае образца Cu/CeSi(4:1). Наличие плеча при низкой T , которое было обнаружено для Cu/CeSi(4:1), указывает на сильное взаимодействие между CuO и CeSi(4:1) и подтверждает присутствие меди как в виде отдельной фазы оксида, так и в включенной в состав кристаллической решетки CeSi. Метод спектроскопии КР заметных различий в данных системах не выявил (Рис.1, в).

Полученные результаты позволяют заключить, что в случае немодифицированных систем CeSi наиболее эффективное соотношение Ce:Si для осуществления CO-PROX составляет 1:1 из-за более высокой подвижности решеточного кислорода. Напротив, в случае модифицированных медью систем повышенная эффективность характерна для Cu/CeSi(4:1). Продолжаются физико-химические исследования полученных систем, а также каталитические испытания катализаторов ZrSi и Cu/ZrSi.

Исследования проведены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90065.

Литература

1. I. López, T. Valdés-Solís, G. Marbán, *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, **33**, 197.
2. E.S. Lokteva, V.V. Shishova, N.N. Tolkachev, A.N. Kharlanov, K.I. Maslakov, A.O. Kamaev, I.Yu. Kaplin, I.N. Savina, E.V. Golubina, *Molecules* 2021, **26**, 141.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА В ПРОПИЛЕН

Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), г. Омск, 644065, ул. Нефтезаводская, д. 54.

E-mail: ktr@ihcp.ru

Одним из перспективных способов наращивания объемов производства пропилена считается процесс его получения из этилена, особенно в условиях перепроизводства последнего и более низкой рыночной стоимости. Для реализации превращения этилена в пропилен необходимо последовательное протекание реакций димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и их метатезиса с этиленом. Осуществление этого комплекса превращений возможно с использованием как нескольких, так и одного полифункционального катализатора.

В рамках данной работы впервые рассмотрены синтез и физико-химические свойства полифункциональных катализаторов $\text{PdO}(\text{NiO})/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\text{PdO}(\text{NiO})/\text{Al}_2\text{O}_3$, дана оценка их применимости для получения пропилена из этилена.

Показано, что порядок нанесения активных компонентов по-разному влияет на каталитические свойства образцов на основе никеля и палладия. Наиболее активные никельсодержащие образцы получаются при введении в носитель сначала молибдена, затем никеля. Данная последовательность нанесения обеспечивает образование активных в олигомеризации этилена форм никеля – октаэдрически координированных катионов Ni^{2+} , связанных с алюминатными и молибдатными анионами носителя. Для палладийсодержащих образцов оптимальным является введение сначала палладия, а затем молибдена, поскольку это обеспечивает формирование форм палладия, устойчивых к восстановлению в условиях реакционной среды. Максимальный выход пропилена (28 мас.%) достигается в присутствии катализатора $\text{MoO}_3/\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре процесса 70 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

ОСОБЕННОСТИ РЕЖИМА СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кириухин А.М., Мунасыпов Д.Н., Алябьев А.С.

*ООО «Газпром нефтехим Салават»,
453256, Республика Башкортостан, г. Салават,
ул. Молодогвардейцев, д. 30.*

E-mail: 28kam@snos.ru

При испытании альтернативных коммерческих катализаторов на действующем производстве полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) по суспензионному методу важную роль играет подбор параметров технологического процесса. На первом этапе работы с новым катализатором проводятся лабораторные синтезы (со)полимеров в периодических условиях. Полученные данные по кинетике полимеризации, активности каталитической системы, константам сополимеризации сравниваются с характеристиками катализатора, поставляемого лицензиаром процесса. Нарботанные в лабораторном реакторе образцы порошка полимера подвергаются детальным исследованиям: изучению распределения размера частиц, их формы, насыпной плотности, индексу расплава и т.д. На основании всей этой информации разработчиками катализаторов предлагаются рекомендации по параметрам режима действующей промышленной установки для выпуска конкретных марок ПЭВП. Тем не менее в ходе реального опытного пробега все эти предложения нуждаются в серьезной корректировке. Например, по сравнению с периодическими условиями полимеризации в цеховом реакторе существенно изменяются оптимальное соотношение водород/этилен, расход сополимера, активатора катализатора. В настоящем сообщении приведен анализ изменения этих и других технологических параметров (в частности, табл. 1) в зависимости от вида используемых катализаторов при выпуске различных марок полиэтилена.

Обычно «отлаживание» процесса освоения катализатора занимает не менее 6-8 месяцев. Опытный пробег (в течение 2-3 недель), как правило, не выявляет всего объема реальных проблем, с которыми сталкивается производственный персонал. Например, увеличение производительности установки сопровождается существенным снижением насыпной плотности порошка полимера, повышенной наработкой и изменением свойств побочных

продуктов – полиэтиленовых восков. Это вносит ограничения при работе узла сушки ПЭВП, его транспортировки и т.д. Поэтому требуется очень большая совместная работа разработчиков катализаторов и заводских специалистов.

Таблица 1. Параметры технологического режима производства трубной марки ПЭВП суспензионным методом

Марка катализатора	Объемное соотношение H_2 /этилен	Расход, кг/ч, на 1 т этилена			Насыпная плотность порошка, кг/м ³	Производительность установки, т/ч
		Сомономер	катализатора	активатора,		
Катализатор 1	3,2-3,3	12,5	0,045	0,094	440-460	16,0
Катализатор 2	5,6-5,7	11,1	0,041	0,091	404-427	16,0
Катализатор 3	5,3-5,9	12,4-12,5	0,042	0,083	370-410	15,65
Катализатор 4	2,5-2,6	9,1	0,030	0,08	390-400	16,0

УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Бакланова О.Н., Княжева О.А., Леонтьева Н.Н., Лавренов А.В.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), г. Омск, 644065, ул. Нефтезаводская, д. 54.

Печной технический углерод (ТУ) является крупнотоннажным высокодисперсным углеродным материалом, используемым в качестве усиливающего наполнителя при производстве протекторов шин, а также особо прочных резинотехнических изделий. Введение ТУ в состав резиновых смесей позволяет придавать им высокие прочностные характеристики при воздействии статических и динамических нагрузок. Известно, что состав функциональных групп на поверхности и морфология агрегатов ТУ оказывают влияние на степень его взаимодействия с полимерными молекулами, что критически важно при использовании ТУ для наполнения резин и полимерных материалов. Одним из способов изменения состава функциональных групп на поверхности ТУ является его механическая активация (МА) в окислительной среде.

Целью настоящей работы было исследование влияния параметров механической активации печного технического углерода на изменение функционального состава поверхности, морфологии агрегатов и установление их влияния на физико-механические свойства резин.

В качестве объекта исследования был выбран печной ТУ N375, обладающий следующими характеристиками: удельная поверхность 96 м²/г, абсорбция дибутилфталата 87 мл/100г, рН водной суспензии 6-8. Механическая активация проводилась на планетарной мельнице АГО-2 в течение 5 мин при ускорении мелющих тел 100g. В качестве мелющих тел были использованы стальные шары марки ШХ-15 диаметром 2 и 8 мм. Образцы, использованные для наполнения резиновых смесей, были обозначены: исходный ТУ – N375, образец после МА стальными телами диаметром 8 мм – N375-8, образец после МА стальными телами диаметром 2 мм – N375-2. В качестве полимерной матрицы был использован метилстирол-бутадиеновый каучук.

Состав резиновой смеси, режимы смешения и вулканизации были выбраны в соответствии с ASTM D3185-06. Полученные результаты свидетельствуют о

снижении температуры стеклования ($T_{ст}$) резиновых смесей при введении в состав резины механически активированного ТУ, что обусловлено повышением сегментальной подвижности кластерных единиц полимер-углеродного композита. Кроме этого, снижение $T_{ст}$ с -52 до -56 °С приводит к снижению гистерезиса резины и повышению сопротивления качению шинной протекторной резины.

Прочностные показатели резиновых смесей с механически активированным ТУ возрастают, так, например, предельная прочность при растяжении и предельное удлинение при разрыве увеличиваются с 17,6 до 22,0 МПа и с 1007,0 до 1177,3 % соответственно. Это связано с увеличением количества кислородсодержащих групп на поверхности ТУ после механической активации более чем в 3 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-АА21-121011890076-8).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ЭТАНОЛА В ЭТИЛЕН НА АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Ковеза В.А., Булчевский Е.А., Лавренов А.В.

*Центр новых химических технологий Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук» (Омский филиал),
г. Омск, 644065, ул. Нефтезаводская, д. 54.*

E-mail: kovezavlad@ihcp.ru

Этилен является одним из основных сырьевых компонентов нефтехимической промышленности. Годовой объем производства этилена превышает 140 млн т/год. В настоящее время получение этилена дегидратацией этанола, получаемого из возобновляемой биомассы, рассматривается как альтернатива традиционным процессам производства этилена из нефтяного и газового сырья.

Ключевой проблемой дегидратации этанола как на кислотных, так и на основных катализаторах, является низкая селективность образования этилена, связанная с протеканием побочных реакций, прежде всего с образованием диэтилового эфира при низких температурах процесса, а также с быстрой дезактивацией олигомерными продуктами при высоких. Известно, что усиление бренстедовской кислотности катализаторов способствует повышению селективности процесса дегидратации по этилену, что позволяет снижать температуру реакции и повышать стабильность каталитического действия. В случае использования для дегидратации оксидных катализаторов эффективным способом повышения их кислотности является анионное-модифицирование.

В данной работе проведено сравнительное изучение катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного борной (серия ВА) и ортофосфорной (РА) кислотами, а также соединениями молибдена (МА) и вольфрама (WA), в реакции дегидратации этанола при температурах 200-300°C.

Испытания катализаторов проводили на лабораторной установке проточного типа в реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении близком к атмосферному. Как видно из данных, представленных на рис., фосфат- и вольфрамат-содержащие катализаторы обеспечивают повышение степени превращения этанола в сравнении с не модифицированным оксидом алюминия, но основным продуктом дегидратации по-прежнему является диэтиловый эфир.

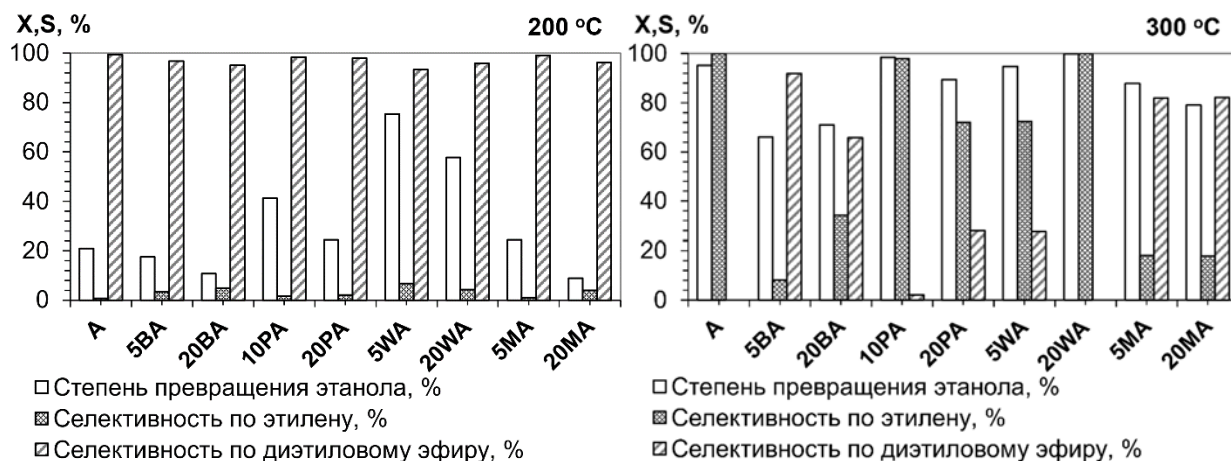


Рис.1. Показатели процесса дегидратации этанола.
 (цифра в обозначении образца—номинальное содержание оксида-модификатора, мас. %)

Повышение температуры до 300 °C приводит к росту селективности процесса по этилену для всех образцов катализаторов. При этом образец с содержанием оксида вольфрама 20 мас. % обеспечивает полное превращение этанола при 99 % селективности по этилену.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890075-1)

S-ХЕЛАТНЫЕ РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА: ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ, УСТОЙЧИВОСТИ И ГРАНИЦ ПРИМЕНИМОСТИ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ МЕТАТЕЗИСА АЛКЕНОВ

Кумандин П.А., Антонова А.С., Васильев К.А.,
Полянский К.Б., Зубков Ф.И.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»,
г. Москва, 117198, ЮЗАО, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

В данной работе была получена серия металлокомплексов [1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро(2-алкилтиометилбензилиден)рутения **1**, для которых были исследованы геометрическая изомерия. Были разработаны методы стереоселективного синтеза каждого из этих пространственных изомеров *cis-1* и *trans-1*, их пространственное строение детально описано методами РСА и ЯМР. Проведены исследования каталитической активности каждого из изомеров, продемонстрировавшие высокую каталитическую активность *транс*-изомерных комплексов *trans-1* в реакции метатезиса алкенов с закрытием цикла при комнатной температуре и в отсутствие инертной атмосферы. Также было выявлено, что свойства второго изомера *cis-1* сильно отличны: он инертен в реакциях метатезиса в отсутствие термической или УФ-активации, в условиях каждой из которых комплексы продемонстрировали высокую эффективность в каждой из выбранных модельных реакций метатезиса, что открывает пути к фотохимическому и/или термическому контролю над протеканием реакции метатезиса.

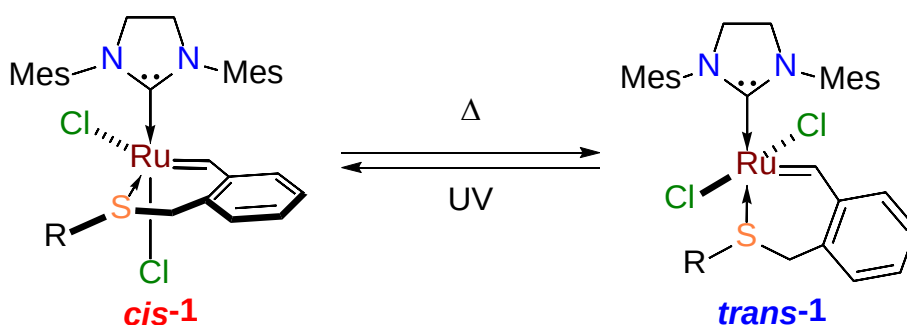


Схема 1. Полученные изомерные S-хелатные рутениевые катализаторы

Также было исследовано влияние электронного и стерического строения хелатирующего рутений лиганда на стабильность и активность катализатора,

для чего были определены скорости реакции метатезиса в зависимости от:
а) мольного соотношения катализатор/субстрат, б) температуры, в) растворителя.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 021417-2-007

Литература

1. K.B. Polyanskii, K.A. Alekseeva, P.V. Raspertov, P.A. Kumandin, E.V. Nikitina, A.V. Gurbanov, F.I. Zubkov // *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, 15, 769.2.
2. P.A. Kumandin, A.S. Antonova, K.A. Alekseeva, E.V. Nikitina, R.A. Novikov, K.A. Vasilyev, A.A. Sinelshchikova, M.S. Grigoriev, K.B. Polyanskii, and F.I. Zubkov // *Organometallics* **2020**, 39 (24), 4599-4607.

СВИДЕТЕЛЬСТВА БЫСТРОЙ АКТИВАЦИИ АРИЛХЛОРИДОВ В СТАДИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ПАЛЛАДИЮ В УСЛОВИЯХ «БЕЗЛИГАНДНОГО» КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Курохтина А.А., Ларина Е.В., Видяева Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,

г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.

E-mail: kurokhtina@chem.isu.ru

Эффективное вовлечение нереакционноспособных арилхлоридов в реакции Мицуроки-Хека и Сузуки-Мияуры с использованием наиболее перспективных «безлигандных» каталитических систем (т.е. не содержащих в своем составе добавок фосфиновых, аминовых или иных сильных органических лигандов) представляет собой актуальную научную задачу, общий алгоритм решения которой на сегодняшний день отсутствует. В течение многих лет основной причиной значительного снижения каталитической активности в этих реакциях при переходе от арилиодидов и арилбромидов к арилхлоридам считалось резкое падение скорости активации последних в стадии окислительного присоединения к комплексам Pd(0), и, соответственно, эта стадия каталитического цикла считалась скоростью-определяющей. При этом имелись данные о существенной обратимости окислительного присоединения арилхлоридов к фосфинсодержащим палладиевым комплексам, полученные, однако, в условиях лишь модельных экспериментов [1]. Нами было проведено исследование стадии окислительного присоединения арилхлоридов непосредственно в условиях реального катализа реакций Мицуроки-Хека и Сузуки-Мияуры при использовании «безлигандных» каталитических систем на основе палладия. Основным анализируемым параметром при этом являлась величина дифференциальной селективности указанных реакций в условиях конкуренции пары арилхлоридов. Ранее нами было показано [2], что в зависимости от степени обратимости стадии каталитического цикла, в которой осуществляется конкуренция двух субстратов, будут наблюдаться различные типы зависимостей величины дифференциальной селективности реакции от природы и концентрации общих реагентов. Анализ зависимостей дифференциальной селективности по конкурирующим арилхлоридам от природы и концентрации общего реагента (алкен в реакции Мицуроки-Хека,

арилборная кислота в реакции Сузуки-Мияуры), полученных с использованием двух различных пар, включающих активированные и неактивированные арилхлориды [2], однозначно указывает на существенную степень обратимости стадии, в которой осуществляется их конкуренция, т.е., в соответствии с общепринятыми представлениями, их окислительного присоединения к комплексам Pd(0). При этом в обеих реакциях степень обратимости окислительного присоединения зависела от природы используемых арилгалогенидов, и в случае самого инертного субстрата (неактивированного хлорбензола) данная стадия в ходе реакции находилась в самом близком к равновесию состоянии, протекая в квазиравновесном режиме. Таким образом, обнаруженная в условиях реального катализа обратимость окислительного присоединения арилхлоридов к палладию позволяет однозначно исключить предположение о его скорость-определяющем характере в реакциях Мицуроки-Хека и Сузуки-Мияуры в условиях использования «безлигандных» палладиевых каталитических систем. Следовательно, резкое падение скорости указанных реакций с арилхлоридами, очевидно, не связано с медленным характером окислительного присоединения. Возможно, истинной причиной этого является рост скорости обратного окислительному присоединению восстановительного элиминирования палладия из σ -арильных комплексов типа $ArPdX$, сопровождающийся увеличением концентрации молекулярных комплексов Pd(0) в растворе, склонных к агрегации, приводящей к переходу значительной части загружаемого в систему палладия в каталитически неактивные нерастворимые формы. Полученные выводы согласуются с результатами недавно опубликованной работы [3] о значительном снижении активности в реакциях кросс-сочетания с арилхлоридами не из-за низкой скорости окислительного присоединения, а вследствие падения стабильности комплексов Pd(II) в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-10004).

Литература

1. A.H. Roy, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 13944.
2. A.F. Schmidt, A.A. Kurokhtina, E.V. Larina, *Cat. Sci. Technol.* 2014, **4**, 3439.
3. A.S. Galushko, D.O. Prima, J.V. Burykina, V.P. Ananikov, *Inorg. Chem. Front.* 2021, Advance Article.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ

Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа
СО РАН, Омск, ул. Нефтезаводская, 54,
E-mail: lavr@ihcp.ru*

Использование полифункциональных катализаторов является одним из перспективных направлений развития каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии, в том числе для превращений ненасыщенных углеводородов. В настоящее время значительные усилия исследователей в данной области направлены на разработку новых каталитических систем, среди которых особое внимание привлекают полифункциональные катализаторы получения неароматических компонентов высокооктановых бензинов из легких алкенов (олигомеризация этилена, алкилирование изобутана этиленом, гидроолигомеризация бутенов), а также процессы взаимного превращения легких алкенов (диспропорционирование пропилена, метатезис этилена с бутенами и пентенами).

Ярким примером полифункционального катализа является олигомеризация этилена в жидкие алкены в присутствии соединений никеля, закрепленных на кислотных неорганических носителях (оксиды алюминия, циркония, цеолиты и аморфные алюмосиликаты). На поверхности таких катализаторов превращение этилена инициируется на катионах Ni^+ (Ni^{2+}) и приводит к образованию α -олефинов. На кислотных центрах по карбений-ионному механизму протекают реакции изомеризации и димеризации алкенов, в результате которых образуются олигомеры разветвленного строения.

Модифицируя сильнокислотный носитель палладием, можно получить катализатор, обеспечивающий совместное превращение изобутана и этилена с получением продуктов идентичных тем, что образуются при алкилировании изобутана бутенами. Объясняется это наличием стадии димеризации этилена на катионах палладия с последующим вовлечением образовавшихся бутенов в процесс алкилирования. Бифункциональный палладийсодержащий катализатор с «желтковой» локализацией палладия в грануле может быть использован для гидродимеризации изобутилена с получением высокочистого изооктана.

В качестве еще одного примера применения полифункциональных катализаторов для процессов превращения легких алкенов можно рассмотреть одну из технологий целевого получения пропилена – прямое превращение этилена в пропилен. Данный процесс осуществляется путем последовательного протекания реакций димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и последующего метатезиса этилена и бутенов-2. Действие полифункционального катализатора для превращения этилена в пропилен обеспечивается наличием на его поверхности активных центров димеризации этилена (Ni^{n+} , Pd^{n+}), метатезиса (оксиды Re, Mo, W) и Бренстедовских кислотных центров, обеспечивающих протекание реакции изомеризации. В настоящее время в качестве эффективных полифункциональных катализаторов прямого превращения этилена в пропилен рассмотрены такие системы, как: $\text{NiO-WO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{PdO}(\text{NiO})\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ В СИСТЕМЕ АРИЛИОДИД – ДИАРИЛАЦЕТИЛЕН – АРИЛБОРНАЯ КИСЛОТА В «БЕЗЛИГАНДНЫХ» КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ларина Е.В., Курохтина А.А., Видяева Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.

E-mail: tendu90@mail.ru

Получение непредельных полиароматических соединений представляет собой одну из интенсивно развивающихся областей тонкого органического синтеза. Одной из перспективных методологий получения этих соединений является катализируемая палладием трехкомпонентная реакция перекрестного сочетания в системе арилиодид – диарилацетилен – арилборная кислота (Рис.1), впервые описанная Лароком [1]. Ранее нами было установлено, что при использовании простейших «безлигандных» (не содержащих добавок сильных органических лигандов) каталитических систем в реакции трехкомпонентного сочетания наблюдается образование тетразамещенных алкенов 1 либо высоко замещенных 1,3-бутадиенов 2, а также образование тетраарилнафталинов 3 (Рис.1) в результате двухкомпонентного сочетания арилгалогенида с двумя молекулами диарилацетилена [2].

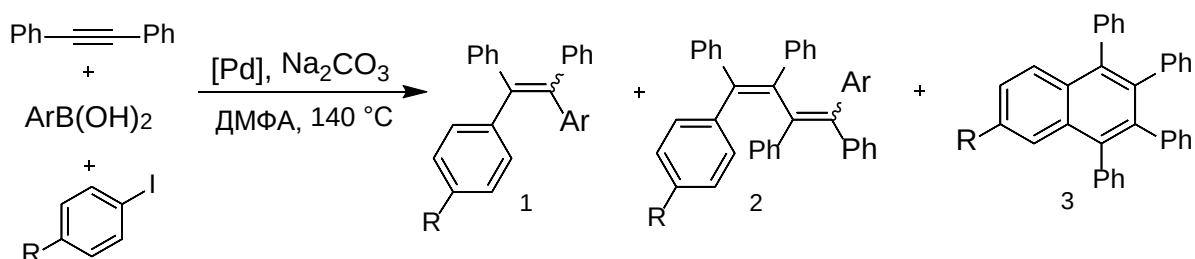


Рис. 1. Реакция трехкомпонентного сочетания в системе арилиодид – диарилацетилен – арилборная кислота [2].

В данной работе представлены результаты исследования, направленного на установление природы каталитически активных соединений, участвующих в образовании конкретных типов продуктов 1-3 (Рис 1). Поскольку в исследуемом кросс-сочетании, как и во всех реакциях сочетания арилгалогенидов, с высокой вероятностью протекают процессы взаимопревращения растворенных и твердых (в т. ч. наноразмерных) форм палладия, очевидна необходимость применения методов исследования, результаты которых не подвержены

влиянию этих взаимопревращений. В качестве такого метода нами ранее было предложено исследование закономерностей дифференциальной селективности конкурентной реакции с несколькими однотипными субстратами [3]. Дифференциальная селективность в отличие от каталитической активности не зависит от количества активного катализатора, а определяется его природой. Неизменность дифференциальной селективности при смене условий проведения реакции однозначно, указывает на неизменность природы каталитически активных частиц. Важно отметить, что в условиях использования «безлигандных» каталитических систем состав молекулярных комплексов палладия в растворе остается неизменным при варьировании природы и концентрации используемого предшественника. Изменение же селективности в этой ситуации является свидетельством формирования различных типов активного катализатора при смене условий проведения процесса, которыми, учитывая закономерности превращений различных форм палладия в условиях процесса, должны быть гетерогенные частицы металла (в т.ч. наноразмерные). Было обнаружено, что дифференциальная селективность трехкомпонентной реакции по продуктам 1 и 2 (Рис 1), образующимся из конкурирующих арилиодидов или арилборных кислот, нечувствительна к варьированию широкого набора параметров, что указывает на образование продуктов трехкомпонентного сочетания 1 и 2 в растворе по механизму гомогенного катализа. В противоположность этому в условиях конкуренции арилиодидов была обнаружена чувствительность дифференциальной селективности по продуктам 3 к смене условий проведения процесса. Это указывает на участие в образовании таких продуктов гетерогенных форм палладия, формирующихся в ходе каталитического процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-73-00047

Литература

1. C. Zhou, D.E. Emrich, R.C. Larock, *Org. Lett.* 2003, **5**, 1579.
2. Е. В. Ярош, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода, А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт, *ЖорХ.* 2019, **55 (5)**, 782.
3. A. F. Schmidt, A. A. Kurokhtina, E. V. Larina. *Catal. Sci. Technol.* 2014, **4**, 3439.

НАНЕСЁННЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА. ОТ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ К ВЫХОДУ ПРОПИЛЕНА

Леонтьева Н.Н.¹, Степанова Л.Н.¹, Черепанова С.В.², Лавренев А.В.¹,
Дроздов В.А.¹, Бельская О.Б.¹

¹Центр новых химических технологий Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук» (Омский филиал),
г. Омск, 644065, ул. Нефтезаводская, д. 54.

E-mail: science@ihcp.ru

²ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

Платиновые катализаторы, нанесенные на пористые оксиды металлов с основным характером поверхности, отличаются наилучшими показателями активности и селективности в реакциях дегидрирования алкановых углеводородов. Особый интерес для получения таких катализаторов вызывают магний-алюминиевые слоистые двойные гидроксиды (MgAl-СДГ).

Структура MgAl-СДГ близка к структуре минерала гидроталькита и состоит из бруситоподобных октаэдрических слоев в которых пустоты статистически заполнены катионами двух- и трехвалентных металлов. Избыточный положительный заряд слоев компенсируется карбонат анионами CO_3^{2-} , находящимися в межслоевых пространствах, в которых также присутствуют молекулы воды.

Алюмоплатиновые катализаторы дегидрирования проявляют низкую селективность в образовании алкенов и быстро дезактивируются. Использование носителей основного типа обеспечивает высокую стабильность катализаторов в условиях дегидрирования. Введение в состав СДГ дополнительных катионов металлов, например галлия, позволяет еще больше увеличить селективность и стабильность каталитического действия.

Способ закрепления платины в структуре СДГ во многом определяет свойства получаемых катализаторов. Перспективным является интеркалирование анионных комплексов платины в межслоевое пространство активированной формы СДГ. Такое закрепление способно обеспечить максимальное

взаимодействие платины с носителем на стадии окислительных и восстановительных термообработок в ходе синтеза катализатора.

В данной работе с использованием метода рентгеновской дифракции было проведено исследование структуры оксидов, полученных прокаливанием MgGa-СДГ при 550°C, а также структурно-фазового состава продуктов гидратации оксидной фазы. Уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда, показало, что структура оксидной фазы подобна шпинели и в ней чередуются периклазоподобные октаэдрические слои, заполненные ионами Mg^{2+} и Ga^{3+} , и шпинельные октаэдро-тетраэдрические слои или только тетраэдрические слои. Исследование влияния соотношения $Mg^{2+}:Ga^{3+}$ с применением моделирования рентгенограмм для 1D разупорядоченных кристаллов показало, что для всех соотношений характерен так называемый «эффект памяти», когда в результате гидратации оксидной фазы вновь формируется гидроксидная, идентичная исходной. Однако при соотношении $Mg^{2+}:Ga^{3+}$ равным 4:1 наблюдается образование дополнительной смешаннослойной фазы, состоящей из пластинчатых доменов со структурой гидроталькита и брусита, которые отличаются по толщине.

При исследовании платиновых катализаторов на основе MgGa-СДГ в реакции дегидрирования пропана было установлено, что при меньшей дисперсности платины по сравнению с катализаторами на основе MgAl-СДГ галлийсодержащие образцы обладают более высокой активностью при селективности образования пропилена 98-99%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Лисичкин Г.В.

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва,
119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
E-mail: Lisich@petrol.chem.msu.ru*

Доклад посвящен изложению методов синтеза, особенностям строения, исследованию и применению поверхностно-модифицированных неорганических наночастиц – металлов, оксидов, галогенидов, квантовых точек, углеродных нанотрубок, графена и детонационного наноалмаза. Химически модифицированные неорганические наночастицы представляют собой гибридные материалы, физические свойства которых определяются, в основном, природой наночастицы, а химические – составом и строением привитого слоя. Отмечены основные направления практического применения модифицированных наночастиц и их конъюгатов с биологически активными и лекарственными веществами: химический анализ, селективная сорбция, катализ, флотация, магнитно-резонансная томография и биовизуализация, фармакология и др.

Обобщены сведения о получении, свойствах и применении детонационного наноалмаза в биомедицинских приложениях. Описаны методы химического модифицирования поверхности наночастиц детонационного алмаза и синтеза гидрозолей на их основе. Рассмотрены имеющиеся в настоящее время сведения об адсорбционной и ковалентной иммобилизации биологически активных веществ на поверхности детонационного наноалмаза. Выделены основные направления развития в области создания на основе детонационного наноалмаза систем доставки биологически активных и лекарственных веществ. Кратко рассмотрены основные методы получения поверхностно-модифицированных квантовых точек – полупроводниковых наночастиц кремния, халькогенидов и пниктидов тяжелых металлов. Приведены примеры процессов преобразования привитого слоя. Показана значимость модифицирования поверхности наночастиц полупроводников типов $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ для практического использования квантовых точек. Сделан вывод о том, что наиболее перспективным направлением развития исследований в рассматриваемой

области является биология, медицина и фармакология. Особое внимание уделено гидрофилизации квантовых точек, поскольку только такие материалы могут быть использованы в биомедицинских приложениях. Рассмотрено модифицирование поверхности квантовых точек аминокислотами.

Описаны препаративные методы синтеза наноксидов, рассмотрены методики получения их гидро- и органоэолой и способы химического модифицирования поверхности оксидных наночастиц. Значительная площадь поверхности наноксидных частиц при их относительно невысокой пористости позволяет эффективно модифицировать поверхность и получать высокоселективные сорбенты, микрогетерогенные катализаторы, биосовместимые магнитные и флуоресцентные метки, средства доставки лекарственных препаратов или выведения вредных компонентов из живых систем, объектов экологического мониторинга.

Проанализировано современное состояние исследований в области синтеза, строения и применения эолой металлов в ионных жидкостях. Рассмотрена проблема стабилизации металлических наночастиц компонентами ионных жидкостей. Обобщены сведения о каталитических свойствах эолой металлов в ионных жидкостях. Приведены примеры применения таких систем в различных областях науки и техники.

ГРУППА КОМПАНИЙ СКТБ «КАТАЛИЗАТОР» – 50 ЛЕТНИЙ ОПЫТ В РАЗРАБОТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Лопаткин С.В.

*Акционерное общество «Специальное конструкторско-технологическое бюро
«Катализатор» (АО «СКТБ «Катализатор»),
г. Новосибирск, 630090, ул. Тихая, д.1.*

Компания АО «СКТБ «Катализатор», располагая собственной научно-производственной и инжиниринговой базой, входит в число ведущих российских разработчиков и производителей катализаторов. В настоящее время группа компаний СКТБ «Катализатор» включает пять производственных площадок полного цикла производства: АО «СКТБ «Катализатор» с производственными мощностями в г. Новосибирске, г. Ачинске и р.п. Линёво, АО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) и АО «Химсинтез» - завод по производству солей редких и редкоземельных металлов (г. Новосибирск). АО «СКТБ «Катализатор» также владеет 75%-ным пакетом акций ООО «Тинол», специализирующегося на разработке технологий приготовления опытных и опытно-промышленных партий катализаторов полимеризации для производства полипропилена, полиэтилена высокой плотности, сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), линейного полиэтилена низкой плотности, полигексена.

Основными направлениями деятельности АО «СКТБ «Катализатор» являются разработка комплексных решений для каталитической очистки промышленных выбросов (от сероводорода и сернистых соединений, оксидов азота, летучих органических соединений - ЛОС), для нефтепереработки (изомеризация легких бензиновых фракций С5-С6, осушка, адсорбция ЛОС), нефтехимии (дегидрирование низших парафинов в кипящем слое). Получаемый в процессе дегидрирования изобутилен может быть использован для производства бутылкаучука, а также является сырьем для получения изопрена – мономера для производства изопренового каучука и ряда сополимеров.

За последние 5 лет компанией были достигнуты следующие результаты.

Разработаны несколько новых катализаторов: титановый катализатор АОК-75-46 процесса Клауса; медьхромцинковый катализатор АОК-71-22 синтеза анилина и низкотемпературной конверсии; катализатор для риформинга бензиновых фракций; катализатор АОК-75-50 в виде колец с пониженным гидравлическим сопротивлением слоя для нейтрализации ЛОС; катализатор дегидрирования С3-С5 парафиновых углеводородов в стационарном слое; блочные катализаторы АОК-75-60 и АОК-75-61 нейтрализации ЛОС. Некоторые из них уже используются в промышленности.

Созданы дирекции химического инжиниринга и инжиниринга нефтепереработки, для сопровождения работы поставляемых катализаторов и удовлетворения спроса потребителей на услуги комплексного решения проблем. Разработан ряд инжиниринговых решений для повышения эффективности процесса дегидрирования парафиновых углеводородов C3-C5, а также процессов изомеризации и риформинга бензиновых фракций.

Запущено 15 лабораторных установок тестирования катализаторов для процессов: сероочистки по Клаусу, дегидрирования парафиновых углеводородов, нефтепереработки, глубокого окисления ЛОС, селективного восстановления оксидов азота, окисления метанола в формальдегид.

Компания осуществляет проект «Реализация технологической инициативы КИТ: Катализаторы, Инжиниринг, Технологии», имеющий целью создание научно-технологического, производственного и инжинирингового центра прикладного катализа мирового уровня.

СИЛИКАГЕЛЬ – СОРБЕНТ И НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Мамонтов Г.В.¹, Вышегородцева Е.В.¹, Савельева А.С.¹, Зубков А.В.¹,
Мазов И.Н.², Князев А.С.^{1,2}**

¹*ФГАОУ ВО Томский национальный исследовательский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36.
E-mail: GrigoriyMamontov@mail.ru*

²*Инжиниринговый химико-технологический центр,
634050, г. Томск, ул. Алексея Беленца, д. 9/1, 251.*

Силикагель (SiO_2) является широко используемым материалом в качестве сорбента, осушителя, носителя для катализаторов и т.д. Тем не менее, ежегодно в Россию ввозится более 50 тыс. тонн силикагеля, главным образом в качестве наполнителя для шин и резинотехнических изделий (~58 %), в качестве наполнителя для лотков для домашних животных (~22 %), для производства косметики и зубных паст (~8 %), для фильтрации пива (~4 %), строительства (~3 %), лакокрасочных материалов (~1,5 %) и т.д. В России крупнейшим производителем силикагелей является Салаватский катализаторный завод (ООО «СкатЗ», г. Салават, Башкортостан). Общая мощность производства более 20 тыс. тонн в год, основными продуктами производства являются шариковые силикагели и алюмосиликаты марок АСМ, КСМ, КСКГ, предназначенные в первую очередь для сорбционной очистки природного газа перед его транспортировкой. Крупнейшим производителем порошковых силикагелей является Башкирская содовая компания (г. Стерлитамак, Башкортостан), выпускающая белую сажу марок БС-50, БС-100, БС-120. Однако белая сажа находит весьма ограниченное применение из-за относительно низкой удельной поверхности. Известна компания ООО «Экокремний» (Брянская область), производящая порошковый силикагель марки Ковелос, используемого в сельском хозяйстве.

Таким образом, можно сделать заключение, что такой важный продукт как силикагель в России производится в малом количестве, для большинства областей его применения используются импортные силикагели. Для полимеризации (в первую очередь для получения полиэтилена и полипропилена) используются также импортные силикагели или катализаторы на их основе. Вызовом для химической промышленности сегодня является

производство силикагелей (как гранулированных, так и порошковых) высокого качества, не уступающих по ключевым характеристикам импортным аналогам.

В Томском государственном университете совместно с Инжиниринговых химико-технологическим центром (ООО «ИХТЦ») выполняется ряд проектов по разработке оксиднокремниевых сорбентов и катализаторов, повышению характеристик существующих гранулированных и порошковых силикагелей, а также получению силикагелей из промышленных Si-содержащих отходов или доступного природного сырья. Особое внимание уделено получению различных пористых материалов из диатомита, в частности иерархических композитов MCM-41/диатомит [1], металлоорганических каркасов MIL-100(Fe), стабилизированных в структуре диатомита и т.д. Особенностью таких композитов является то, что они характеризуются высокой доступностью активной поверхности за счёт развитой макропористой структуры диатомита, а также высокой удельной поверхностью за счёт микро- или мезопористого компонента: MCM-41, MIL-100 (Fe), цеолиты и др. Высокое содержание SiO_2 в диатомите (более 90 % мас.), его уникальная пористая структура, а также наличие больших запасов диатомита в России делают перспективным направление получение различных материалов на его основе.

Важным направлением является разработка сорбентов, а также сорбентов-катализаторов для улавливания и последующего окисления летучих органических соединений. Разработаны высокопористые композиты на основе SBA-15 и MCM-41, обладающие высокой сорбционной ёмкостью к летучим органическим соединениям (ёмкость по толуолу до 0,8 г/г), а также каталитической активностью в глубоком окислении за счёт стабилизированных в их структуре наночастиц серебра и оксида церия [2]. В целом, широкие возможности управления пористой структурой SiO_2 , его относительная инертность, низкая стоимость, а также высокая необходимость импортозамещения сорбентов и катализаторов на основе силикагеля, побуждают проведение научных исследований в этой области и разработки технологий получения новых оксиднокремниевых функциональных материалов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-43-700008 p_a), государственного задания Минобрнауки РФ (проект №. 0721-2020-0037).

Литература

1. Патент РФ 2727393, опубл. 21.07.2020.
2. N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov, J. Sol-Gel Sci. Tech. 2019, **92**, 398.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И АКТИВНОСТИ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Маслов Д.К., Букатов Г.Д.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

E-mail: maslovdk@catalysis.ru

В настоящее время практически весь полипропилен получают на нанесённых титанмагниевого катализаторах (ТМК). Они состоят из тетрахлорида титана и электронного донора (ID), нанесённых на поверхность MgCl_2 . Полагается, что TiCl_4 и ID образуют комплексы с ионами магния, имеющими хлорные вакансии, на боковых гранях 104 и 110 кристаллитов MgCl_2 . Из состава ТМК можно оценить долю ионов магния на боковых гранях и, соответственно, размер кристаллитов MgCl_2 и сравнить с данными о структуре ТМК, полученными независимыми методами (РФА, пористая структура), и каталитическими свойствами. Представляло интерес получить такие данные для ТМК, отличающихся размером кристаллитов в широком интервале.

Для этого в работе синтезировали катализаторы ТМК-1 – ТМК-6 из разных соединений магния, соответственно: аддукт $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$; этоксид магния; магниэтоксихлорид состава $\text{Mg}(\text{OEt})_{1.33}\text{Cl}_{0.67}$, полученный взаимодействием $2\text{MgPh}_2 \cdot \text{MgCl}_2$ с $\text{Si}(\text{OEt})_4$; $\text{MgCl}_2(\text{PhSiCl}_3)$, полученный взаимодействием $2\text{MgPh}_2 \cdot \text{MgCl}_2$ с PhSiCl_3 ; $\text{MgCl}_2(\text{BuCl})$, полученный взаимодействием Mg с бутилхлоридом; $\text{MgCl}_2(\text{BuCl}+\text{T})$, полученный прогревом образца $\text{MgCl}_2(\text{BuCl})$ в вакууме. ТМК получали взаимодействием соединения магния с TiCl_4 в присутствии хлорбензола и дифенилкетона (ДФК, $\text{ДФК}/\text{Mg} = 0.3$ мол) в качестве ID при 110°C в три стадии. Замещенные ТМК получали аналогично, но вместо соединения магния вводили катализатор, полученный с ДФК, и вместо ДФК вводили дибутилфталат (ДБФ, $\text{ДБФ}/\text{Mg} = 0.05$ мол). Катализаторы ТМК-1 – ТМК-6 на порядок и более различались по составу (4.8 - 0.5 % титана и 9.8 - 0.6% донора) и активности в полимеризации пропилена (12 - 0.3 кг ПП/г кат ч). Такие же отличия наблюдались по удельной поверхности ($295 - 29 \text{ м}^2/\text{г}$) и размеру пор ($2.5 - 28 \text{ см}^3/\text{г}$) при сравнительно близком объеме пор. Размеры кристаллитов MgCl_2 в направлении 110 по данным РФА также различались (5 - 17 нм), но в меньшей степени.

По значениям Ti/Mg и $ДФК/Mg$ (как доле ионов магния на боковых гранях) были рассчитаны размеры гексагональных кристаллитов $MgCl_2$, когда боковыми гранями являются грани 110 или 104, и $TiCl_4$ адсорбируется на двух хлорных вакансиях (как наиболее прочных комплексов согласно расчетам методом DFT). Для высокоактивных ТМК вычисленные из состава размеры были существенно ниже, чем размеры ОКР $MgCl_2$ в направлении 110 по данным РФА. Для этих ТМК данные состава и РФА соответствовали кристаллитам $MgCl_2$ с боковыми гранями 104 и адсорбцией $TiCl_4$ на одном ионе магния.

Из удельной поверхности катализаторов были вычислены размеры микрочастиц (кристаллитов $MgCl_2$) в виде гексагональной призмы с разным соотношением высоты к диаметру d_m . Для высокоактивных ТМК размеры кристаллитов, вычисленные из состава, соответствовали размерам d_m , вычисленным из $S_{вет}$, в случае микрочастиц в виде стержней, т.е. вытянутых в направлении 001 кристаллитов $MgCl_2$. Для катализаторов, полученных взаимодействием Mg с $BuCl$, размеры кристаллитов $MgCl_2$, вычисленные из состава, соответствовали размерам d_m для кубических микрочастиц.

При замещении ДФК на ДБФ изменение состава ТМК от размера кристаллитов хлорида магния соответствовало аналогичной зависимости для исходных катализаторов с ДФК. Замещённые ТМК, по сравнению с исходными, имели высокую стереоспецифичность (94-96 % против 85-88 %).

Активность катализаторов ТМК-1 – ТМК-6 была обратно пропорциональна размеру кристаллита $MgCl_2$. Эта зависимость сохранялась и для катализаторов, полученных замещением кетона на фталат. Для ряда исходных и замещенных катализаторов мольное отношение $Ti/донор$ составляло 1.7 – 2. Это может соответствовать распределению комплексов $TiCl_4$ на боковой грани $MgCl_2$ в основном в виде димеров между комплексами донора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

ПРО_СИБУР ЧТО ТАКОЕ КОРПОРАТИВНАЯ НАУКА И КАК ПОСТРОИТЬ НАУЧНУЮ КАРЬЕРУ В ПРОМЫШЛЕННОЙ КОМПАНИИ?

Моринов В.С.

ООО «СИБУР», 117218, г. Москва, ул. Кржижановского, д. 16/1

E-mail: MorinovVS@sibur.ru

В докладе будет освещена тема построения научной карьеры в промышленной организации, специализирующейся на производстве полиолефинов. До недавних пор для молодых ученых в области каталитической полимеризации олефинов было не так много возможностей для построения научной карьеры в РФ. По сути можно было уехать за границу и работать в промышленной или научной организации, либо остаться в РФ в одном из научных институтов. Сейчас времена изменились, нефтехимическая отрасль растет быстрее чем глобальная экономика, президент и правительство РФ уделяет особое внимание ее развитию в стране. СИБУР успешно запускает мега-заводы и объединяет свои активы с ТАИФ (с нефтехимическими предприятиями КазаньОргСинтез и НижнекамскНефтеХим). Более того, активно развивается прикладная научная инфраструктура, например, СИБУР имеет 5 научных центров, последний из которых СИБУР Полилаб запустили в 2019. Планируется создание нового научного центра специализирующегося на катализе полимеризации олефинов.

Что это означает для молодых ученых? Теперь не надо ехать за границу, чтобы реализовать свое призвание и сделать научную карьеру. Для выпускников, аспирантов и к.х.н. открывается уникальная возможность разрабатывать новые каталитические системы и технологии синтеза, масштабировать и внедрять их на практике на ультра-современных заводах СИБУР.

В докладе будут подробно рассмотрены возможности для самореализации и научной карьеры в СИБУРе, описаны требования к успешным кандидатам, профили компетенций, планы компании по созданию научной инфраструктуры. Также будет возможность задать вопросы представителям компании Иву Рамжуа, Тутову Сергею Владимировичу, Моринову Владимиру Сергеевичу и другим (список участников уточняется).

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА РАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

**Мясникова Л.П.¹, Байдакова М.В.¹, Дороватовский П.В.², Иванькова Е.М.³,
Мариненко Е.А.³, Примаченко О.Н.³, Марихин В.А.¹, Светогоров Р.Д.²,
Яговкина М.А.¹**

¹ФГБУН Физико-технический Институт им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, д. 26.

E-mail: liu2000@mail.ru

²НИЦ «Курчатовский Институт», г. Москва,
123182, пл. Академика Курчатова, д. 1.

³Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург,
199004, В. О. Большой пр., д. 31.

Последние десятилетия активно используется способ порошковой металлургии для получения изделий, в частности высокопрочных высокомолекулярных нитей, непосредственно из продуктов синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), т.н. реакторных порошков (РП). В связи с этим большое значение приобретают исследования сложной иерархической структуры насцентного полимера, не подвергнутого никаким внешним воздействиям, поскольку от упаковки молекулярных цепей и характера надмолекулярных структур в значительной степени зависит способность полимерного порошка к монолитизации, ориентационному упрочнению и получению изделий с повышенными механическими свойствами. Обширный обзор результатов этих исследований был дан в монографии, опубликованной в 2011 году [1]. Однако, с тех пор появились новые каталитические системы [2, 3] и новые возможности для исследований [4, 5]. В частности, очень многообещающим методом является метод рентгеновской синхротронной дифрактометрии, который, благодаря мощному излучению, позволяет записывать рентгенодифракционные кривые от отдельной («девственной») частицы РП СВМПЭ и получать информацию об аморфно-кристаллической структуре, формирующейся в процессе синтеза [4,5].

При использовании метода рентгеновской синхротронной дифрактометрии на линии «Белок» (НИЦ «Курчатовский институт») в работе проведено сравнительное исследование аморфно-кристаллической структуры частиц РП СВМПЭ, синтезированных на разных каталитических системах, и ее изменение в температурно-силовых полях. Морфологию частиц исследовали методом растровой электронной микроскопии. Объектами исследования являлись:

1) РП-СВМПЭ(Rastogi-T) с $M_w > 1 \cdot 10^6$ г/моль полученные суспензионной

полимеризацией в водной среде на органометаллическом катализаторе с замещающей пентафторсульфанильной группой, обладающей большим отрицательным сродством к электрону и подавляющей образование разветвлений [3]; 2) РП СВМПЭ (IVA-6), серия 5226 с $M_w=3,1 \cdot 10^6$ г/моль, синтезированные в толуоле на постметаллоценовом моноцентровом катализаторе [2]; и 3) порошок Lupolen UHM5000 с $M_w > 1 \cdot 10^6$ (LyondellBasel).

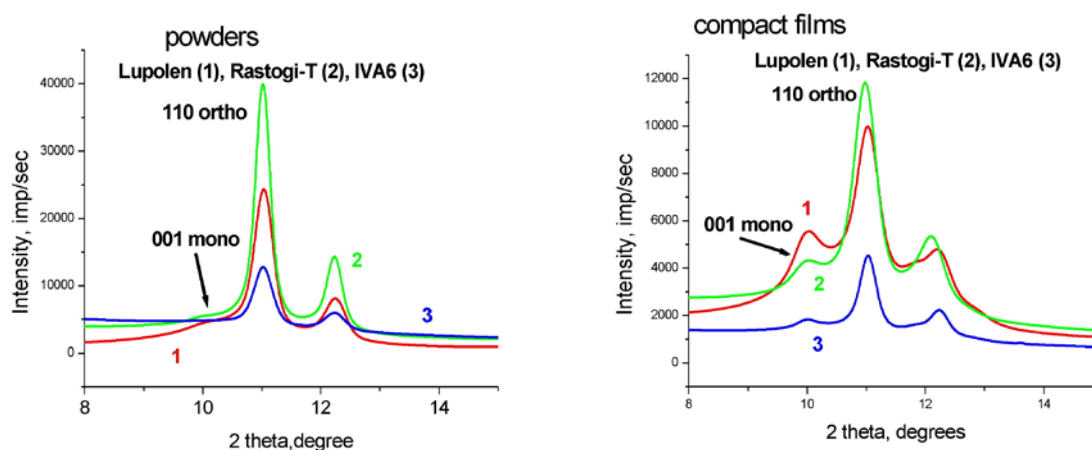


Рис. 1. Рентгенодифракционные кривые от индивидуальных частиц реакторных порошков СВМПЭ и таблеток из тех же порошков, полученные прессованием (Тком, P=95 МПа, t=15 мин)

Найдено, что в РП СВМПЭ Rastogi-T и Lupolen наряду с орторомбической фазой наблюдаются рефлексы от метастабильной моноклинной фазы, которая формируется в процессе синтеза и является структурностабилизированной фазой [4,5]. В РП IVA6, синтезированном на одноцентровом металлоценовом катализаторе, она в явном виде не наблюдается. Однако во всех спрессованных таблетках рефлексы МФ проявляются очень отчетливо, что свидетельствует о наличии остаточных напряжений в полимере, возникших при прессовании, причем наибольшее содержание наблюдается в коммерческом порошке. Обсуждаются причины такого различного отклика на прессование.

Работа выполнена при фин. поддержке РФФИ, грант 19-03-00789 и 18-29-17023 мк.

Литература

1. Reactor Powder Morphology ed. by P. Lemstra and L. Myasnikova, *Nova Sci Pub Inc.* 2011.
2. С.С. Иванчев, Е.И. Руппель, А.Н. Озерин, *ДАН*, 2016, **468**, 538.
3. Ph. Kenyon, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 13786.
4. Д.В. Анохин, К.Н. Графская, Д.А. Иванов, Е.М. Иванькова, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, С.С. Иванчев, *ФТТ*, 2020, **62**, 1326.
5. L. Myasnikova, M. Baidakova, V. Drobot'ko, S. Ivanchev, E. Ivan'kova, E. Radovanova, M. Yagovkina, V. Marikhin, Y. Zubavichus, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 2019, **58**, 847.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ВНУТРЕННИХ ДОНОРОВ В ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИКСДО

Панченко В.Н., Захаров В.А.

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.,
E-mail: Panchenko@catalysis.ru*

Титан-магниевые катализаторы (ТМК) стереоспецифической полимеризации пропилена известны уже более пятидесяти лет. Однако многие вопросы, особенно касающиеся фиксации Льюисовских оснований (LB) на поверхности носителя $MgCl_2$, по-прежнему остаются не решенными. В данной работе для Льюисовских оснований изучено влияние электронных (основность) ($-\Delta H$) и стерических (Ван-дер-Ваальсовый объем (WdV)) факторов на их поверхностную концентрацию ($n(LB)$) в $LB/MgCl_2$ и $TiCl_4/LB/MgCl_2$ методами химического анализа и ИКСДО. Для исследования в качестве LB были взяты сложные эфиры - этилбензоат (EB), диметилфталат (DMP) и дибутилфталат (DBP) простой эфир - 9,9'-бис-метоксиметилфлуорен (BMMF), кетон - валерофенон (VP). ТМК были приготовлены последовательной обработкой хлорида магния LB при мольном отношении $LB/Mg=0.15$ и $TiCl_4$ ($Ti/Mg=10$) при $115^\circ C$. Значения WdV молекул были вычислены в программе MarvinView 5.11.5 программного пакета ChemAxon. Основность ($-\Delta H$) LB была рассчитана согласно [1].

Общей зависимости между поверхностной концентрацией, основностью и Ван-дер-Ваальсовым объемом Льюисовских оснований не было выявлено. Поэтому все соединения были разделены на две группы: взаимодействующие с хлоридом магния одним атомом кислорода (EB, VP) и двумя атомами кислорода (DMP, DEP, DBP, BMMF). Показано, что в ряду гомологов фталатов и между EB и VP в образцах $LB/MgCl_2$ поверхностная концентрация зависит от Ван-дер-Ваальсового объема молекулы LB (Рисунок 1А). Чем больше Ван-дер-Ваальсовый объем, тем меньшее количество Льюисовского основания фиксируется на поверхности. Межслоевая адсорбция донора (zip -адсорбция) является одной из причин повышенного содержания DMP, по сравнению с DBP в $LB/MgCl_2$.

Прочность адсорбции LB на поверхности носителя зависит от его основности (Рисунок 1В). Показано, что сильный донор BMMF способен вытеснять слабый донор. Количество вытесненного донора 9,9'-бис-метоксиметилфлуореном зависит от форм адсорбции обоих Льюисовских оснований.

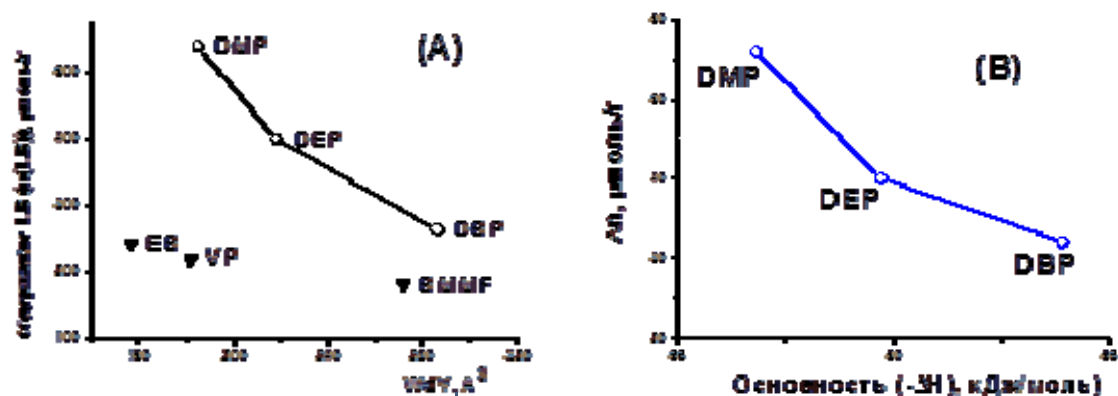


Рис. 1. (А) Зависимость содержания LB ($n(\text{LB})$) в образцах LB/MgCl₂ от WdV и (В) влияние основности LB ($-\Delta H$) на количество удаленного LB ($\Delta n(\text{LB})$) после обработки LB/MgCl₂ BMMF

Методом ИКСДО показано, что преимущественно удаляются доноры, адсорбированные на 4-х координированных ионах магния, и zlp-комплексы. Изучено взаимодействие TiCl₄/DBP/MgCl₂ с внешним донором - пропилтриметоксисиланом (PTMS). Показано, что такая обработка приводит к удалению части DBP и TiCl₄ из катализаторов. В присутствии алюминийорганического сокатализатора количество десорбированного DBP и Ti возрастает, что связано с побочной реакцией взаимодействия алюминийорганического сокатализатора AlEt₃ с внутренним донором DBP. Полученные результаты согласуются данными работы [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3)

Литература

1. V.N. Panchenko, A.N. Goryachev, L.V. Vorontsova, E.A. Paukshtis, V.A. Zakharov, J. Phys. Chem. C 2014, **118**, 28572.
2. V. N. Panchenko, L.V. Vorontsova, V.A. Zakharov, Polyolefins J 2017, 4(1), 87.

ПУТИ СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД

Паренаго О.П.¹, Брагина Г.О.², Лажко А.Э.³

¹ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 29.
E-mail: parenago@ips.ac.ru

²ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 47.

³ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31.

В последние годы для получения нанесенных гетерогенных катализаторов активное развитие получили методы с использованием сверхкритических сред, в частности, сверхкритического диоксида углерода. Применение этого флюида вместо традиционных органических растворителей в ходе синтеза катализаторов помимо решения экологических проблем, как правило, обеспечивает значительное улучшение основных характеристик гетерогенных контактов, например, получение более мелкодисперсных и однородных по составу и размерам наночастиц, а также увеличение их стабильности за счет ограничения процессов агломерации.

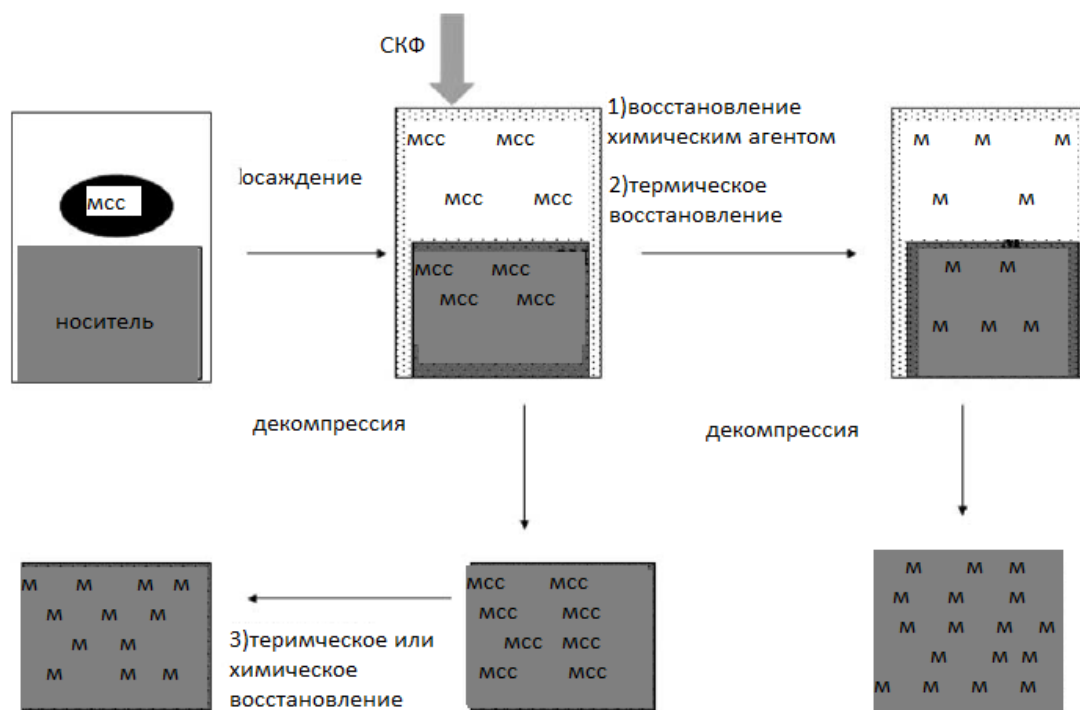


Рис 1. Схема использования СК-СО₂ как растворителя в процессе получения нанесенных частиц металлов; МСС – металлсодержащее соединение, М – частица металла

Использование сверхкритических сред для получения нанесенных металлических наночастиц было рассмотрено в обзорах [1,2], в том числе применительно к каталитическим реакциям. Основным принцип их синтеза, показанный на рисунке [1], заключается в осаждении металлсодержащего соединения на поверхность носителя и различные варианты их восстановления до металла.

В докладе представлены примеры получения нанесенных наночастиц металлов на поверхность твердых носителей, в основном, оксидного типа, а также в матрицу полимерных соединений. Приведены и различные каталитические реакции, протекающие под их влиянием.

Другой метод получения нанесенных частиц металла основан на лазерной абляции металлических мишеней в присутствии твердых носителей. Этот способ синтеза перспективен для использования нанокомпозитов в электронике, медицине, фотонике, катализе. Особый интерес представляет синтез наноразмерных металлических катализаторов путем лазерной абляции в сверхкритических средах [3] где имеется возможность варьировать размер частиц и их состав, изменяя давление и/или температуру среды, а также условия облучения (длина волны, частота импульса и др.). Первые примеры получения металлсодержащих нанесенных катализаторов методом лазерной абляции в среде СК-CO₂ приводятся в докладе [4,5].

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект № 18-29-06032)

Литература

1. Y. Zhang, C. Erkey, *J. Supercrit. Fluids* 2006, **38**, 252.
2. J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* 2009, **2**, 18.
3. S. Stauss, K. Urabe, H. Muneoka, K. Terashima, Pulsed Laser Ablation in High-Pressure Gases, Pressurized Liquids and Supercritical Fluids: Generation, Fundamental Characteristics and Applications, in: *Appl. Laser Ablation - Thin Film Depos. Nanomater. Synth. Surf. Modif., InTech*, 2016: p. 221.
4. Е.О. Епифанов, А.Г. Шубный, Н.В. Минаев, А.О. Рыбалтовский, В.И. Юсупов, О.П. Паренаго, *Сверхкритические Флюиды Теория и Практика*. 2019, **14**, 64.
5. O. Parenago, A. Rybaltsky, E. Epifanov, A. Shubnyi, G. Bragina, A. Lazhko, D. Khmelenin, V. Yusupov, N. Minaev, *Molecules* 2021 (in press).

НОВЫЕ ПОДХОДЫ СИНТЕЗУ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Парманов А.Б.¹, Нурманов С.Э.¹, Турсунов Ш.Ш.¹,
Зиядуллаев М.Э.², Ибрагимов Т.Э.¹**

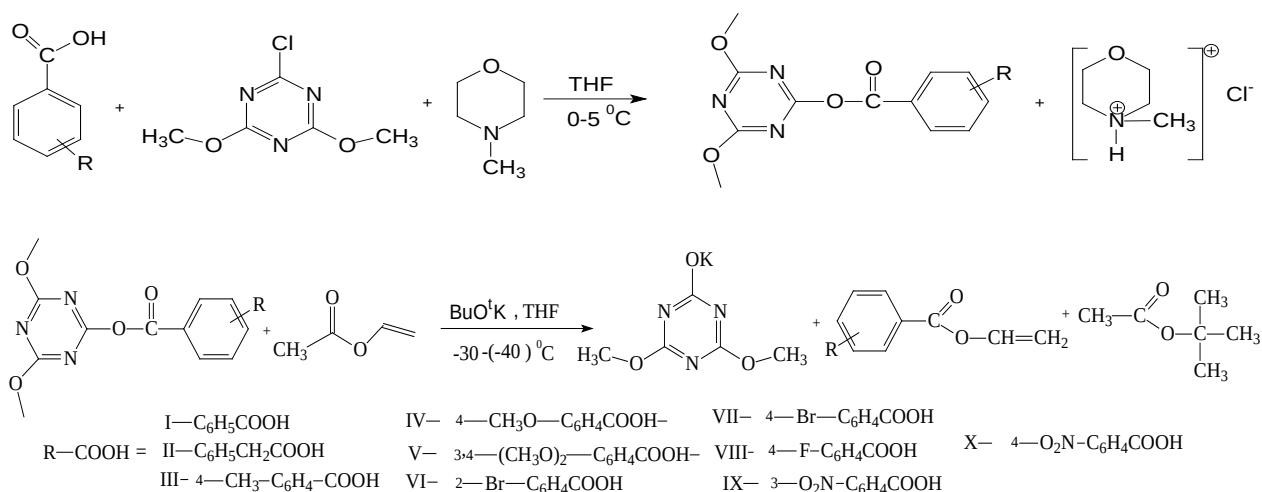
¹Национальный университет Узбекистана, Химический факультет,
г. Ташкент, Республика Узбекистан, 100174, Вузгородок-4.

E-mail: asqar.parmanov@mail.ru

²Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Лаборатория технологии синтетических препаратов,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, 100170, ул. Мирзо Улугбека, д. 77.

Сложные виниловые эфиры широко используются в качестве мономеров при получении полимеров. В частности, винилбензоат используется в биоматериалах, материалах для покрытий, клеях, медицинских продуктах, бумажных покрытиях, лакокрасочной промышленности, строительных материалах, органическом синтезе и фармацевтической химии. В настоящее время синтез сложных виниловых эфиров карбоновых кислот без участия катализатора является одной из важнейших задач [1-2].

В работе исследована реакция 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина в присутствии N-метилморфолина с ароматическими карбоновыми кислотами без катализатора в гомогенных условиях привела к образованию активных триазиновых эфиров карбоновых кислот, которые далее реагируют с винилацетатом в присутствии третичного бутилата калия с образованием сложных виниловых эфиров соответствующих ароматических карбоновых кислот. Изучено влияние температуры, исходных мольных соотношений угольной кислоты и винилацетата на выход сложные виниловых эфиров. Общая схема реакции II представлена ниже.



В ходе исследования были исследованы виниловые эфиры нескольких ароматических карбоновых кислот. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица 1. Влияние температуры и мольных соотношений исходных материалов на выход виниловых эфиров карбоновых кислот

Карбоновая кислота: Соотношение количества винилацетатной патоки	Температура, °C	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1:1.0	-40-(-30)	67	71	74	81	72	42	57	63	59	56
	-20	61	65	64	71	64	39	51	57	49	51
	0	45	51	52	58	56	30	41	48	39	43
1:1.2	-30	82	84	85	89	76	54	68	76	74	67
	-20	68	73	74	75	66	45	62	64	66	61
	0	63	62	68	71	57	41	50	58	55	50
1:1.4	-30	64	65	71	80	69	48	65	60	56	53
	-20	56	58	60	67	58	43	50	48	46	41
	0	41	44	47	50	43	32	41	39	35	34

Анализ результатов показывает, что в процессе происходит реакция обмена винилокси-группы с активными триазиновыми эфирами карбоновых кислот. Реакцию проводили в растворе ТГФ в диапазоне от -40 до 0 °C. Виниловый эфир 4-метоксибензойной кислоты образовывался при ее реакции с винилом калия, образованным из эквивалентного количества третичного бутилата калия, растворенного в TGF, до 1,0 эквивалентного количества 4 с выходом 89%. Когда винилацетат и третичный бутилат калия использовали в эквивалентном количестве 1,4 выход составил 71%. Электронное влияние заместителя в ароматическое кольцо влияет на выход реакции. По мере того как кислотность карбоновой кислоты увеличивается для иона 2-гидрокси-3,5-диметокси-1,3,5-триазина становится все труднее выделяется от активного триазинового эфира карбоновой кислоты и соответственно наблюдалось снижение выхода соответствующего винилового эфира.

Литература

1. A.B. Parmanov, S.E.Nurmonov, Sh.Djumagulov, J.Isomiddonov. Synthesis of divinyl ester of adipic acid // *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*. ISSN:2515-8260. Vol.07, Iss. 07, 2020. P. 909-920.
2. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Колесинска Б, Хандамов Б.Н. Синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот. // *XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. Меж. конф. Петербург, Россия-2019. 9-13 сентября. С. 259.

КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Пахомова М.В.¹, Абрамов З.Д.¹, Быков М.В.¹, Суслов Д.С.¹

¹ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,

г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.

E-mail: suslov@chem.isu.ru

Одним из доступных и перспективным с точки зрения получения новых полимерных материалов ацетиленовых мономеров является фенилацетилен (ФА) и его производные. Такие полимеры растворимы в большинстве распространенных растворителей, стабильны на воздухе, проявляют полупроводниковые свойства [1, 2]. Помимо электропроводности, такие материалы могут обладать и другими значимыми физическими свойствами, например, фотопроводимостью, нелинейными оптическими свойствами, газоселективной проницаемостью и магнитной восприимчивостью [3].

В данном докладе представлены результаты разработки катализаторов аддитивной олиго- и полимеризации фенилацетилена в присутствии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PhCN})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$, $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$ и $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$ (где L = трифенилфосфин, трициклогексилфосфин, *p*-метиланилин, *o*-метиланилин, 2,6-диизопропиланилин, пиридин (py), ацетонитрил и *трис*(ортометоксифенил)фосфин (tompp); $\text{L}^{\wedge}\text{L}$ = дифенилфосфинопропан (dppp), дифенилфосфиноферроцен (dppf), N,N-(этандиилиден)-*бис*(2,6-диизопропилметиланилин), R = Ph, *o*-MeOC₆H₄) и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ [4,5] (рис. 1).

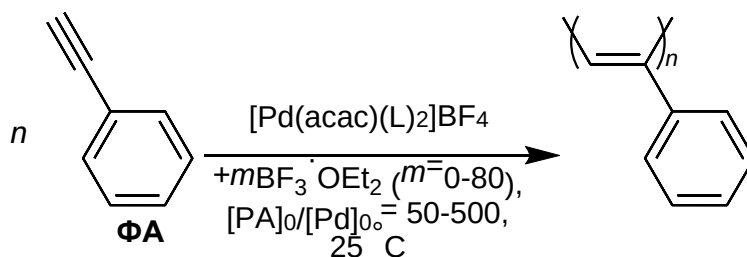


Рис. 1. Полимеризация фенилацетилена, ее условия и состав каталитических систем, обсуждаемых в данной работе

Установлено, что каталитические системы на основе соединений Pd(II) и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ активны в олиго- и полимеризации углеводородов ряда ФА. Обнаружено, что в отличие от ранее изученных процессов полимеризации

норборнена и димеризации стирола, полимеризация фенилацетилена может эффективно протекать без использования добавок эфирата трифторида бора. По результатам ЯМР и ИК-спектроскопии показано, что структура полученных образцов полифенилацетилена полимеров отвечает смеси *цис*-транзоидального и *транс*-цизоидального изомеров. Изучено влияние состава каталитического предшественника, природы растворителя, температуры процесса на селективность, активность и число оборотов катализатора и молекулярный вес полифенилацетилена. Наибольшую активность при получении полимеров проявляет катализатор на основе катионных комплексов, модифицированных лигандом *tompp*. Образующийся полимер имеет достаточно высокую молекулярную массу (M_w до 20000 по данным ГПХ) при относительно узком ММР (1.9). Перспективным с точки зрения получения высокомолекулярных ПФА является также катализатор на основе комплекса с *drpf* в качестве лиганда.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FZZE-2020-0022). Пахомова М.В. выражает благодарность Минобрнауки РФ за финансовую поддержку (Приказ № 231 от 3 апреля 2018 года "О назначении стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2018-2020 годы").

Литература

1. N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, N. Sano, F. Sanda, *Organometallics*, 2013, **32**, 846.
2. J. Darkwa, *Polym. Rev.* 2017, **57**, 52.
3. W.J. Trepka, R.J. Sonnenfeld, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem*, 1970, **8**, 2721.
4. D.S. Suslov, M.V. Pakhomova, M.V. Bykov, I.A. Ushakov, V.S. Tkach, *Catal. Commun.* 2019, **119**, 6.
5. D.S. Suslov, M.V. Bykov, M.V. Pakhomova, Z.D. Abramov, G.V. Ratovskii, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, V.S. Tkach, *J. Mol. Struct.*, 2020, **1217**, 128425.

**УПРАВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ И
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИЭТИЛЕНА,
ПРОИЗВОДИМОГО В ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ» НА
МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Пыренкова М.А., Марянина Е.В., Бобров Б.Н, Сафаров Р.А.

*ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ»,
г. Казань, 420051, ул. Беломорская, д. 101.*

E-mail: pyrenkova@kos.ru

Показана возможность управления химической и молекулярной неоднородностью полиэтилена при применении металлоценовых катализаторов различного типа и варьировании режима синтеза с получением полиэтилена с различными эксплуатационными свойствами:

– Полиэтилена низкой плотности (ЛПНП) для производства стрейч – пленки с применением металлоценового катализатора;

– Полиэтилена средней и высокой плотности для переработки методом экструзии в пленку и методом экструзионно-выдувного формования в бытовые изделия с применением бицентрового катализатора по однореакторной схеме;

– Полиэтилена средней и высокой плотности для производства труб горячего водоснабжения типа РЕ-RT и напорных труб для газораспределительных систем и систем холодного водоснабжения с применением бицентрового катализатора по однореакторной схеме.

Приведены сравнительные физико-химические, физико-механические, эксплуатационные, молекулярно-массовые и др. характеристики и области применения различных металлоценовых марок ПНД, получаемых в ПАО «Казаньоргсинтез».

SIBUR: SHAPING THE FUTURE OF POLYOLEFINS GLOBALLY

Ramjoie Eves

*Company SIBUR, the management company of SIBUR Holding,
16/1 Krzhizhanovskogo St., Moscow, 117218*

E-mail: ramjoiey@sibur-int.com

SIBUR as the largest integrated petrochemicals company in Russia and one of the fastest growing companies in the global petrochemicals industry is on its way to become one of the world's leaders in PO. Just recently the ZabSibNefthekim project has been launched successfully bringing a new 2.0 MT of capacity into the market using the latest state of the art technology complementing its PE portfolio and expanding the capability of its existing PP assets. Another recently announced mega project in the Amur region will almost double its PO volumes by 2024 preparing its entry into the global top 10 PO producers besides further boosting SIBUR's geographical coverage. All of this capacity is being supported by a steadily growing Technology & Innovation organization to respond to a number of societal challenges, PO are facing in today's markets. Amongst others SIBUR is currently considering the construction of a state of the art catalyst development center called PolyCat. We'll introduce a number of recent commercial grade introductions through market driven innovation as a response to these challenges and being illustrative of SIBUR's capabilities. Last but not least we'll elaborate on relevant catalysis research areas that are still largely unmet. We trust that by partnering with the right universities and by attracting local talent, SIBUR will increase its innovation power even more effectively going forward.

СИБУР: ФОРМИРУЯ БУДУЩЕЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ В МИРЕ

Рамжуа И., Тутов С.В.

ООО «СИБУР» 117218, Москва, ул. Кржижановского, д. 16/1

E-mail: ramjoiey@sibur-int.com

E-mail: TutovSV@sibur.ru

СИБУР, как крупнейшая интегрированная нефтехимическая компания в России и одна из самых быстрорастущих компаний в мировой нефтехимической отрасли, стремится стать одним из мировых лидеров в сфере полиолефинов. Совсем недавно был запущен проект ЗабСибНефтехим, благодаря которому на рынок были выведены новые мощности 2,0 млн тонн в год с использованием новейших технологий, дополняющих портфель полиэтиленов и расширяющих возможности производства полипропиленов существующих активов. Еще один недавно объявленный мегапроект в Амурской области увеличит объемы производства полиолефинов почти вдвое к 2024 году, подготавливая СИБУР к вхождению в десятку крупнейших мировых производителей, помимо дальнейшего увеличения географического охвата СИБУРа. Все эти мощности поддерживаются растущим подразделением организацией, которое называется «Технологии и Инновации», чтобы реагировать на ряд социальных проблем, с которыми полиолефины сталкиваются на сегодняшних рынках. В числе прочего СИБУР в настоящее время рассматривает возможность строительства современного центра разработки катализаторов под названием Поликат. В качестве ответа на эти вызовы и демонстрации возможностей СИБУРа мы представим ряд недавних внедрений рыночно-ориентированных коммерческих марок. И последнее, но не менее важное: мы подробно остановимся на каталитических областях исследований, востребованных отраслью, которые все еще остаются в значительной степени неудовлетворенными. Мы верим, что, сотрудничая с подходящими университетами и привлекая местные таланты, СИБУР еще более эффективно увеличит свою инновационную мощь в будущем.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И НОВОГО СОКАТАЛИЗАТОРА

Ришина Л.А.¹, Kissin Y.V.², Лалаян С.С.¹, Гагиева С.Ч.³

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.

E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

²Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and
Chemical Biology, NJ 08854, USA

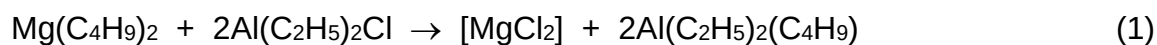
³ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Химический факультет,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Изучен эффект нового сокатализатора в реакциях полимеризации и сополимеризации алкенов на металлокомплексных катализаторах различных типов. Приведены результаты последних исследований полимеризации этилена, пропилена, высших 1-алкенов (1-гексена, 1-октена, 1-децена, 1-октена, винилциклогесана, 3-метилбутена), а также сополимеризации этилена с пропиленом и линейными 1-алкенами (1-гексеном, 1-октеном, 1-деценом). Использовали как традиционные титановые катализаторы (TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, TiCl_3), так и отдельные постметаллоценовые комплексы титана с различными полидентантами органическими лигандами (LTiCl_2) в сочетании с бинарным сокатализатором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при $[\text{Al}]:[\text{Mg}] > 2.5$. Этот бинарный сокатализатор значительно увеличивает активность традиционных катализаторов по сравнению с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и активность постметаллоценовых комплексов в сравнении с MAO.

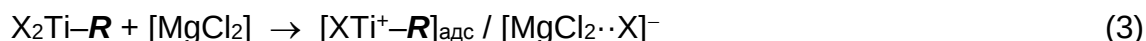
Были синтезированы высокомолекулярный линейный ПЭ, практически аморфный ПП, высокомолекулярные полимеры высших 1-алкенов, статистические сополимеры этилена с пропиленом и линейными 1-алкенами.

Активные центры каталитических систем неоднородны по кинетическим параметрам (данные ГПХ полимеров и сополимеров), сополимеризующей способности (данные ДСК сополимеров) и стереоспецифичности (данные фракционирования, ЯМР ^{13}C ПП и его фракций). Большая часть активных центров производит атактический ПП, но ~5-10% центров производит ПП средней степени изотактичности. Изоспецифические центры действуют согласно энантиоморфному механизму стереоконтроля, подобно активным центрам гетерогенных катализаторов Циглера-Натта и мостичных *рац*-бис-инденильных комплексах циркония.

Эффективность комбинации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ в качестве сокатализатора можно объяснить образованием высокодисперсного MgCl_2 , поверхность которого обладает Льюисовской кислотностью [1]:



Поскольку используемые нами сокатализаторы были получены при соотношении $[\text{Al}]:[\text{Mg}] > 2.5$, соединение титана TiX_4 или комплекс LTiX_2 могут взаимодействовать как с избытком $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, так и с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)$, образующимся в реакции 1. Продукты $\text{X}_3\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{R}$, $\text{X}_2\text{Ti}^{\text{III}}-\text{R}$, $\text{LTi}(\text{Cl})-\text{R}$ или их комплексы с алюминийорганическими соединениями, адсорбирующиеся на кислотной поверхности MgCl_2 , способны ионизироваться с образованием катионных центров, содержащих связь Ti^+-C :



Такие катионные центры обычно рассматриваются как каталитически активные центры полимеризации алкенов на катализаторах Циглера-Натта.

Другой возможной причиной высокой эффективности комбинации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ в качестве сокатализатора является образование контактных ионных пар $[\text{Mg}-\text{C}_4\text{H}_9]^+[\text{A}]^-$ и $[\text{Mg}-\text{Cl}]^+[\text{A}]^-$, где $[\text{A}]^- = [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^-$ или $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl} \cdots \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^-$. Такие ионные пары могут превращать алкилированные продукты $\text{X}_3\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{R}$, $\text{X}_2\text{Ti}^{\text{III}}-\text{R}$ или $\text{LTi}(\text{Cl})-\text{R}$ в катионные активные центры другого типа, например:



Можно предположить, что образование различных ионных комплексов Ti в реакциях 2-5 определяет неоднородность активных центров по кинетическим параметрам, стереоспецифичности и сополимеризующей способности.

Полученные результаты позволяют рассматривать системы TiX_4 (LTiX_2) – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ как типичные нанесенные катализаторы.

Работа выполнена в рамках государственного задания 0082-2014-0014 и поддержана Российским Научным Фондом (Проект № 18-13-00375).

Литература

1. Y.V. Kissin, R. I. Mink, A. J. Brandolini, T. E. Nowlin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2009, **47**, 3271

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ Co-ZSM-5 И НАНОЧАСТИЦ Pt В ОКИСЛЕНИИ CO И CH₄

Ростовщикова Т.Н.¹, Шилина М.И.¹, Кротова И.Н.¹, Удалова О.В.²,
Гуревич С.А.³, Явсин Д.А.³

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Химический факультет,
г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
E-mail: tn@kinet.chem.msu.ru

² ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.

³ФГБУН Физико-технический Институт им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, д. 26.

Универсальный одностадийный метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) металлов позволяет получать эффективные катализаторы с высокой поверхностной плотностью монодисперсных наночастиц [1]. Недавно показана возможность использования алюмосиликатных цеолитов ZSM-5 в качестве перспективных носителей для синтеза методом ЛЭД Pd и Pt катализаторов [2]. В настоящей работе активность наночастиц Pt, осажденных на ZSM-5, изучена в окислении CO и CH₄. Реакции проводили в проточном реакторе при температурах 50-500°C в режимах последовательного повышения и понижения температуры (2-4 цикла) в смесях 1%CO, 1%O₂, 98% He или (He + H₂) и 0,4%CH₄, воздух. Строение катализаторов изучали методами ПЭМ, РФЭС и ИК ДО. Использовали водородные и Co-модифицированные формы цеолита с Si/Al = 15 и 27.5. Катионы Co вводили в структуру цеолита путем пропитки по влагоемкости водным раствором ацетата кобальта [3]. В этой работе показано, что при отношении Co/Al < 1 кобальт находится в основном в каналах цеолита в виде катионов и оксокатионных комплексов [Co_xO_y]ⁿ⁺ (n = 1,2). Такие катализаторы Co/ZSM-5 характеризуются высокой активностью в окислении CO кислородом при низких температурах. При повышении Co/Al на поверхности цеолита увеличивается содержание высокодисперсных частиц оксида кобальта Co₃O₄, быстро теряющего активность в окислении CO. Pt в виде частиц размером 2 нм (рис.1) осаждали на исходный или модифицированный кобальтом цеолит. В отдельных случаях сначала на поверхность цеолита методом ЛЭД наносили Pt, а затем химическим путем вводили ионы кобальта. Порядок введения компонентов мало влиял на активность катализаторов. Результаты испытаний каталитических композиций разного состава в двух изученных процессах отражают приведенные в таблице 1 температуры 50%

конверсии реагентов. Из таблицы видно, что наночастицы Pt, осажденные на ZSM-5, по активности уступают Co-модифицированному цеолиту. Значение T_{50} зависит от состава катализатора и силикатного модуля цеолита. Для наночастиц Pt в окислении CO значения T_{50} снижаются при использовании цеолита с Si/Al=27.5. Осаждение наночастиц Pt на Co-ZSM-5 приводит к заметному усилению каталитической способности как в окислении CO, так и метана. Композиции, включающие 0.01%Pt и 4.5%Co, характеризуются наименьшими значениями T_{50} и высокой стабильностью. Интересно отметить, что увеличение содержания Pt в составе композиций на цеолите с Si/Al=15 не приводит к улучшению каталитической способности. Эффект синергизма проявляется особенно ярко в селективном окислении CO в присутствии H_2 (рис.2). Различия в активности связаны с разным строением активных центров, обусловленных взаимодействием компонентов между собой и с носителем.

Таблица 1. Значения температур 50 % конверсии ($T_{50}, ^\circ C$) CO и CH_4 в окислении кислородом на модифицированном металлами ZSM-5

Si/Al		15						27.5		
вес % металл		4,5 Co	0.01 Pt	0,05 Pt	0.01Pt 4.5Co	0,05Pt 4,5Co	0.01Pt 2.5Co	2.8 Co	0.01 Pt	0.01Pt 2.5Co
CO	T_{50}	120	230	215	95	110	135	170	220	155
CH_4	T_{50}	380	380	440	340	370	370	-	415	375

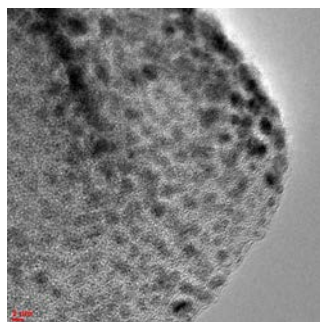


Рис. 1. Изображение ПЭМ наночастиц Pt на ZSM-5

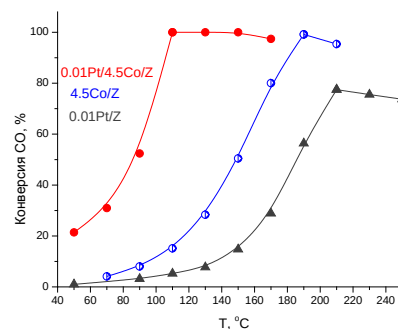


Рис. 2. Синергизм действия Pt и Co на ZSM-5 (Si/Al=15) в селективном окислении CO

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

Литература

1. E.V. Golubina, T.N. Rostovshchikova, E.S. Lokteva et al. *Appl. Surf. Science*, 2021, **536**, 147656.
2. Т.Н. Ростовщикова, Е.С. Локтева, М.И. Шилина и др. *ЖФХ*, 2021, **95**, 348.
3. M.I. Shilina, T.N. Rostovshchikova, S.A. Nikolaev et al. *Mater. Chem. Phys.* 2019, **223**, 287.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В ЖИДКОМ МОНОМЕРЕ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Салахов И.И.¹, Батыршин А.З.¹, Букатов Г.Д.², Мацько М.А.²,
Сахабутдинов А.Г.¹

¹ПАО «Нижнекамскнефтехим», Республика Татарстан,
Нижнекамский муниципальный район, г. Нижнекамск, 423574,
ул. Соболевская, здание 23, оф. 129.

E-mail: i.i.salahov@gmail.com

²ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

В химии высокомолекулярных соединений важной задачей является разработка эффективных методов синтеза полимеров с заданными свойствами, в частности, полипропилена (ПП). Ежегодный выпуск ПП в РФ составляет по данным 2020 г. достиг почти 1,9 млн. тонн, его производство постоянно увеличивается, одновременно растёт и потребление титан-магниевых катализаторов (ТМК) синтеза изотактического ПП. В России отсутствует промышленное производство ТМК, поэтому разработка и всестороннее исследование альтернативных, в том числе, отечественных ТМК до сих пор является стратегической задачей химической промышленности РФ. Такая работа подразумевает проведение исследования полимеризации пропилена и создание материалов на основе изотактического ПП с улучшенными свойствами, поиск и разработку эффективных каталитических систем, обладающих высокой стереоспецифичностью, продуктивностью, откликом на водород и наилучшей морфологией дисперсных частиц.

Современные каталитические системы на основе ТМК для полимеризации пропилена представляют собой сложную комбинацию компонентов: $\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{MgCl}_2 + \text{ТЭА}/\text{D}_2$ (где D_1 и D_2 – внутренние и внешние электронодонорные соединения, сокатализатор ТЭА – триэтилалюминий) [1]. Путем варьирования природы внутренних и внешних доноров, модифицируя ТМК, можно регулировать характеристики синтезируемого ПП и получать материал с заданными свойствами. Наибольшее распространение в производстве ПП получили ТМК, содержащие в качестве внутреннего донора фталаты, а в качестве внешнего донора – алкоксисиланы (АС). В последнее время

наблюдается тенденция к использованию нефталатных ТМК, что обусловлено ограничениями и требованиями европейского регламента REACH.

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований отечественного и зарубежных титан-магниевых катализаторов в процессе полимеризации пропилена. В качестве отечественного катализатора принят ТМК-ИК, разработанный в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Синтез ПП проводили в жидком мономере и в стальном реакторе специальной узкой цилиндрической конструкции объемом 5 дм³.

Показано, что отечественные ТМК обладают высокими каталитическими свойствами (стереоспецифичность, активность, чувствительность к водороду) при полимеризации в жидком мономере и обеспечивают получение ПП с лучшей морфологией, чем зарубежные ТМК [1]. Установлены особенности формирования характеристик ПП в зависимости от свойств каталитической системы $TiCl_4/D_1/MgCl_2+TЭA/D_2$, содержащей внутренние доноры на основе сложных и простых диэфиров (фталатов/нефталатов) и внешние алкоксисилановые доноры [2]. Показано, что, варьируя природу внешних доноров (метокси- и этоксисиланов) в каталитической системе на основе ТМК, возможно получить полимер с различными значениями изоактивности и ММ, что в конечном итоге, и определяет ударопрочностные характеристики ПП [3].

Литература

1. I. Salakhov, A. Batyrshin, S. Sergeev, G. Bukatov, A. Barabanov, M. Matsko, A. Sakhabutdinov, V. Zakharov, *Catalysis in Industry* 2016, **3**, 213.
2. И.И. Салахов, Г.Д. Букатов, А.З. Батыршин, М.А. Мацько, А.А. Барабанов, А.Н. Тавторкин, Е.В. Темникова, А.Г. Сахабутдинов, *Журнал прикладной химии* 2019, **6**, 767.
3. I. Salakhov, G. Bukatov, A. Batyrshin, M. Matsko, A. Barabanov, E. Temnikova, N. Shaidullin, *Journal of Polymer Research* 2019, **26**, 126.

ОСОБЕННОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА-НАТТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КОМПАНИИ СИБУР

Самарова К.А.¹, Колосов Н.А.², Альперн В.Д.²

¹ООО «НИОСТ», 634067, г. Томск, Кузовлевский тракт д. 2, стр. 270,
E-mail: SamarovaKA@niost.sibur.ru

²ООО «СИБУР», 117218, г. Москва, ул. Кржижановского, д. 16/1.

Компания ПАО «СИБУР Холдинг» на данный момент имеет 4 производства по выпуску полипропилена (ПП) и полиэтилена (ООО «Запсибнефтехим», ООО НПП «Нефтехимия», ООО «Томскнефтехим», ООО «Полиом») общей мощностью 3 млн. тонн в год. В состав производимых объемов марочного ассортимента входят:

- полипропилен, получаемый по технологии Spheripol III (статсополимеры, блоксополимеры моно- и бимодальные марки гомополипропилена);
- полиэтилен, получаемый по газофазной технологии INNOVENE G: линейный полиэтилен низкой плотности LLDPE (пленочный сегмент), мономодальный полиэтилен высокой плотности HDPE (сегменты литья под давлением и раздув);
- полиэтилен, получаемый по суспензионной технологии INNOVENE S (бимодальные пленочные марки, бимодальные трубные марки, моно- и бимодальные марки для раздува, мономодальные марки для литья под давлением).

Для производства всего перечисленного объема полимеров на сегодняшний день в Компании используются два типа каталитических систем: катализаторы Циглера-Натта и оксиднохромовые катализаторы. В будущем, также, предполагается использование еще одного типа катализаторов – металлоценовых.

В компании СИБУР большое внимание уделяется катализаторам Циглера-Натта для получения ПП, в состав которых входят внутренние доноры, обеспечивающие стереорегулярность полимера. В качестве внутренних доноров могут использоваться различные соединения, такие как сложные эфиры ароматических кислот, различные производные фталатов, диэфиров, сукцинатов и др. [1]. Из списка перечисленных доноров основными и широко используемыми являются фталатные соединения, позволяющие получать

универсальный марочный ассортимент ПП. Но, при этом, известно, что фталатные соединения оказывают негативное влияние на организм человека, вызывая онкологические заболевания, диабет, а также проблемы с репродуктивной функцией [2]. В связи с этим, большинство переработчиков заявили об использовании только экологически чистого полипропилена. Ориентируясь на запросы, в 2015 году было принято решение о переводе всех промышленных мощностей компании СИБУР на использование только бесфталатных катализаторов полимеризации пропилена.

Во время перехода с используемых фталатных на бесфталатные решения было отмечено, что данные изменения позволяют не только достигать мировых требований клиентов, но и получать преимущества, связанные с возможностью расширения марочного ассортимента, также способствуя решению имеющихся технологических и продуктовых проблем.

Литература

1. Noristi L., Barbe P.C., Baruzzi G. Effect of the internal/external donor pair in high-yield catalysts for propylene polymerization, 1 // *Makromol. Chem.* **1991**. № 192. - P.1115-1127.
2. Е.М. Коренева, Н.А. Карпенко, В.А. Казак, *Журн. Репродуктивная Эндокринология*, №2, **2011**, с. 65.

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ И ЭТИЛЕН-ГЕКСЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И НАНОВОЛОКОН γ -Al₂O₃ (NAFEN™)

Саратовских С.Л.¹, Панин А.Н.¹, Бабкина О.Н.¹, Бравая Н.М.¹, Файнгольд Е.Е.¹, Жарков И.В.¹, Кондрашов С.В.², Пыхтин А.А.²

¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Московская область, г. Черноголовка, 142432, проспект Академика Семенова, д. 1.

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

²ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Государственный Научный Центр Российской Федерации (ВИАМ), г. Москва, 105005, ул. Радио, д. 17

В работе применён подход к синтезу нанокompозитов сополимеризацией *in situ* этилен-пропиленовых и этилен-гексеновых сополимеров с нановолокнами γ -Al₂O₃ (Nafen™, Нафен). Такой способ синтеза полиолефиновых нанокompозитов является альтернативой смешению нанонаполнителя в расплаве модифицированного полиолефина, процессу энергоемкому, проводимому при повышенных температурах, и способному вызвать деструкцию полиолефина. Для модификации Нафена использовали (MeO)₃SiR (R=винил (TMBC), аллил (TMAC), октенил (TMOС)) и (EtO)₃SiC₈H₁₇ (ТЭОС). Наличие двойной связи в силане несущественно при создании нанокompозитов из расплава, но может иметь важное значение при каталитической полимеризации *in situ* за счет ее участия в полимеризационном процессе.

Проведен анализ состава (EDX), структуры (РФА) и типа образующихся силоксановых группировок (CP MAS ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si)) на поверхности Нафена, полученных в разных условиях модификации носителя. С применением каталитической системы *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂/изобутилалюмоксан в этилен-пропиленовых и этилен-гексеновых сополимеризациях в присутствии модифицированных нанонаполнителей синтезированы соответствующие нанокompозиты. Данные ТЕМ показали, что в нанокompозитах с Нафеном, модифицированным ТЭОС или ТМАС, наночастицы в полимерной матрице распределены в виде изолированных частиц. а в случае ТМОС наблюдается наличие агрегатов, склонность к которым проявляется еще на стадии модификации Нафена и при приготовлении дисперсий перед полимеризацией.

Физико-механические испытания этилен-пропиленовых нанокompозитов показали некоторое улучшение эластомерных свойств для образцов сополимера с Нафеном,

модифицированным ТМВС (0.1 –3.0 вес. %; $\sigma_p \sim$ в 1.4 раза, $\varepsilon_p \sim$ в 1.2 раза), и значительное в случае Нафена, модифицированного ТЭОС и ТМАС (1,8 мас.%; $\sigma_p \sim$ в 2.9 раза, $\varepsilon_p \sim$ в 1.2 раза и 1.7 мас.%; $\sigma_p \sim$ в 4 раза, $\varepsilon_p \sim$ в 1.3 раза соответственно). Сделаны предположения об улучшении физико-механических характеристик нанокомпозитов за счет возможного участия двойных связей Нафена, модифицированного ТМАС, в процессе сополимеризации, а в случае нанонаполнителя с ТЭОС за счет сокристаллизации октильных цепей с этиленовыми звеньями в сополимере.

Обнаружено, что наночастицы Нафена, модифицированного ТМОС, приводят к значительному ухудшению физико-механических свойств нанокомпозита за счет склонности к агрегации частиц нанонаполнителя в полимерной матрице.

Установлено, что нанокомпозиты на основе сополимеров этилена с гексеном-1 проявляют повышенную стойкость к термоокислительной деструкции по сравнению с аналогичными нанокомпозитами на основе сополимеров этилена с пропиленом ($\sim$ на 30°C). При этом влияние природы аппрета (тип гидролизованного силана) на физико-механические свойства выражено менее ярко. Наилучшие механические характеристики продемонстрированы для нанокомпозита с Нафеном, модифицированным ТМВС.

Выявлены предпочтительные способы модификации Нафена органосиланами для получения полиолефиновых нанокомпозитов с улучшенными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 18-29-03253 мк) и частично по государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ, № гос. регистрации AAAA-A19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

Литература

1. N.M. Bravaya, A.N. Galiullin, S.L. Saratovskikh, A.N. Panin, E.E. Faingol'd, S.G. Vasil'ev, M.L. Bubnova, V.I. Volkov, *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, **134**, 44678.
2. N.M. Bravaya, S.L. Saratovskikh, A.N. Panin, E.E. Faingol'd, I.V. Zharkov, O.N. Babkina, S.G. Vasil'ev, M.L. Bubnova, V.I. Volkov, M.V. Lobanov, *Polymer* 2019, **174**, 114.

СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ ИЛИ ПОЛИКАРБОНАТОВ ИЗ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ЭПОКСИДОВ

Седов И.В.^{1,2}, Чуканова О.М.¹

¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Московская область, г. Черноголовка, 142432, проспект Академика Семенова, д. 1.

E-mail: isedov@icp.ac.ru

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Реакции диоксида углерода с эпоксидами активно изучаются в последние 15 лет [1,2]. Бурный рост интереса к этим процессам был связан с применением эффективных катализаторов, что открывало пути решения ряда важных научных задач: использования диоксида углерода в органическом синтезе, получения биосовместимых сополимеров или циклических карбонатов - новых «зеленых» растворителей.

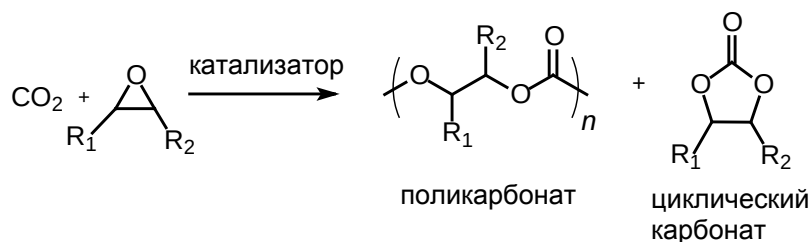


Схема 1. Общая схема реакции CO_2 с эпоксидами.

В присутствии катализаторов процесс протекает в мягких условиях, при низких температурах и давлении. Селективность и скорость реакции определяются в основном составом и строением катализатора, а также ее условиями. В качестве катализаторов применяют комплексы Co, Cr, Zn, Al и других металлов с азот-, кислород-содержащими лигандами, для ускорения процесса используют сокатализаторы из ряда оснований или солей четвертичного аммония. Различные эпоксиды могут вступать в реакцию, наиболее широко применяют пропиленоксид (PO), циклогексеноксид (CHO) или бутенноксид (BO). Синтез сополимеров CO_2 с эпоксидами чаще всего проводят в присутствии комплексов Co, а введение в полимерную цепь двух различных эпоксидов позволяет варьировать свойства сополимеров. В лаборатории нефтехимических процессов ИПХФ РАН изучена кинетика тройной сополимеризации CO_2 с рядом эпоксидов: $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{BO}$, $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$, $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{CHO}$, $\text{CO}_2/\text{BO}/\text{CHO}$. Показано, что с наибольшей скоростью протекает

внедрение РО в полимерную цепь, а константы сополимеризации при внедрении второго сомономера располагаются в ряду: $r_{\text{CHO}} \sim r_{\text{BO}} < r_{\text{HO}}$. В мягких условиях проведения процесса (45°C, 0.6 МПа) в присутствии известной каталитической системы salenCoX / PPnCl были синтезированы тройные сополимеры различных составов.

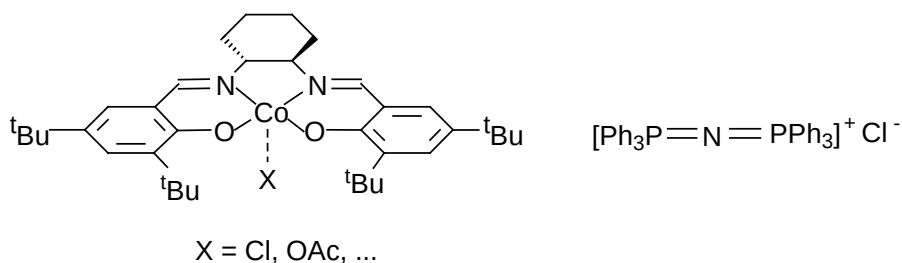


Схема 3. Катализатор salenCoX и сокатализатор PPnCl.

Состав сополимеров регулировался составом сомономеров в реакционной среде, в свою очередь свойства тройных сополимеров определялись относительным содержанием звеньев с различными эпоксидами в полимерной цепи. Синтезированы тройные сополимеры с широким диапазоном температур стеклования от -9.8 до 122 °C.

Другим интенсивно развивающимся направлением в данной области является синтез циклических карбонатов из ди- или поли-эпоксидов с последующим использованием полученного продукта в формировании поли(гидроксиуретанов) [3]. В лаборатории нефтехимических процессов ИПХФ РАН в настоящее время проводятся исследования кинетики образования циклических карбонатов по реакции CO₂ с диэпоксидами с целью выявления оптимальных режимов их синтеза. Циклические карбонаты могут быть использованы далее в синтезе поли(гидроксиуретанов) по реакции их с диаминами. Поли(гидроксиуретаны) могут находить применение как компоненты для формирования покрытий или водорастворимых красок.

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119041090087-4 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

1. M.R. Kember, A. Buchard, C.K. Williams, *Chem. Commun.* 2011, **47**, 141.
2. C.M. Kozak, K. Ambrose, T.S. Anderson, *Coord. Chem. Rev.* 2018, **376**, 565.
3. R.H. Lambeth, *Polym. Int.* 2020, <https://doi.org/10.1002/pi.6078>.

НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БИС (ИМИНО) ПИРИДИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС Fe(II) НА СИЛИКАГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ: ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ НА СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРА, ЕГО АКТИВНОСТЬ И ФАКТОРОВ, ПОЗВОЛЯЮЩИХ РЕГУЛИРОВАТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРА

Семиколенова Н.В., Панченко В.Н., Паукштис Е.А.,
Мацько М.А., Захаров В.А.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

E-mail: nvsemiko@catalysis.ru

Нанесенные катализаторы, содержащие в качестве активного компонента бис(имино)пиридилные Fe(II) полимеризации этилена имеют высокую активность и позволяют регулировать молекулярную массу (ММ) получаемого полимера. Катализаторы такого рода представляют интерес для практического использования и интенсивно изучаются последние годы [1,2]. Ранее методом ИКСДО нами были исследованы катализаторы, получаемые нанесением 2,6-бис[1-2,6-диметилфенилимино)этил]пиридинового комплекса Fe(II) (LFeCl_2) на SiO_2 и Al_2O_3 [3,4] В данной работе изучен нанесенный катализатор, содержащий в качестве активного компонента комплекс LFeCl_2 на поверхности силикагеля, модифицированного алюминием ($\text{SiO}_2(\text{nAl})$). Методом ИК спектроскопии показано, что носители $\text{SiO}_2(\text{nAl})$ (0-6%вес.Аl), дегидроксилированные при 700°C , содержат на поверхности Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) различной силы. Количество ЛКЦ зависит от содержания Al в этих носителях. Комплекс LFeCl_2 закрепляется на поверхности носителей $\text{SiO}_2(\text{nAl})$ за счет взаимодействия с этими ЛКЦ (Рис. 1).

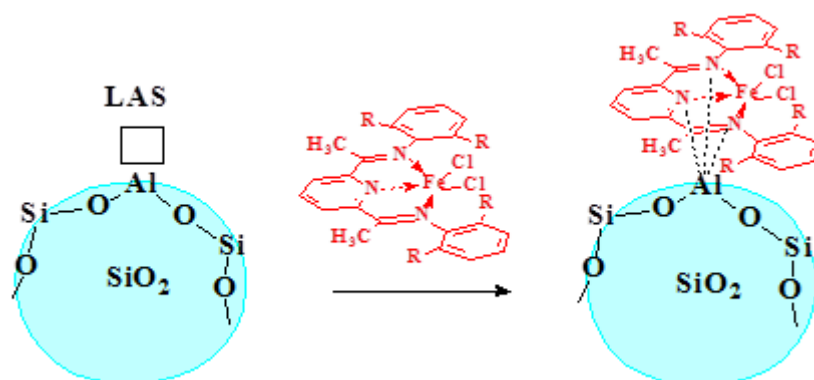


Рис. 1. Схема взаимодействия LFeCl_2 с носителем $\text{SiO}_2(\text{nAl})$

Установлено, что максимальной активностью в полимеризации этилена обладают катализаторы, приготовленные на носителе $\text{SiO}_2(\text{nAl})$ с максимальным содержанием сильных ЛКЦ (до 220 кг/г $\text{Fe} \cdot \text{час} \cdot \text{бар} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$) при температуре полимеризации 80°C с сокатализатором $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$.

Изучены факторы, влияющие на молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) образующегося полиэтилена (ПЭ). Показано, что варьирование температуры полимеризации (50-90 °C), содержания водорода в реакционной среде и дополнительное введение гексена-1 позволяет эффективно регулировать ММ образующегося полимера и получать ПЭ с ММ=60-350 кг/моль и различной величиной ММР ($M_w/M_n=4.6-11.7$). Показана возможность получения бимодального ПЭ с широким ММР ($M_w/M_n=33$) при полимеризации этилена на бикомпонентном катализаторе, содержащем два различных бис(имино)пиридилных комплекса $\text{Fe}(\text{II})$, производящих ПЭ с различной величиной ММ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. Y. Choi, J.B.P. Soares, Polymer 2010, **51**, 4713.
2. W. Wu, Y. Jiang, H. Wu, Ch. LV, M. Luo, Y. Ning, G. Mao, Chinese Sci. Bulletin, 2013, **58**, 1741.
3. N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E. A. Paukshtis, I. G. Danilova, Topics in Catalysis 2005, **32**, 77.
4. N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, D.E. Babushkin, A.P. Sobolev, L.G. Echevskaya, M.M. Khusniyarov, J. Mol. Catal. A: Chemical 2002, 182-183, 283.

СЕРОВОДОРОД КАК ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ГАЗООБРАЗНОЙ СЕРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ

Старцев А.Н.

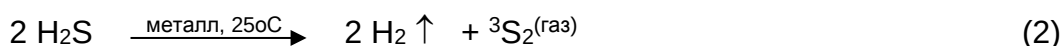
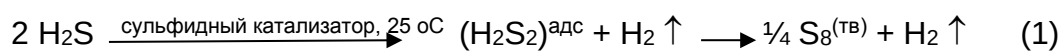
АО «Энергия глубин»

123112, г. Москва, Пресненская набережная, д. 12, этаж 45, оф. 82

E-mail: anatolii.startsev@gmail.com

Сероводород, H_2S , является каталитическим ядом всех процессов превращения углеводородов нефти и природного газа, поэтому он должен быть удален из перерабатываемого сырья до уровня требований технологических процессов нефтехимии. Поскольку H_2S не нашел практического использования в жизнедеятельности человека, его утилизацию производят известным методом Клауса, где продуктами его переработки является вода и твердая сера. Однако недавно открыт способ низкотемпературного каталитического разложения H_2S с получением водорода и элементной серы [1].

Реакцию разложения H_2S проводят при комнатной температуре на сульфидных или металлических катализаторах, при этом, наряду с водородом, продуктом реакции является либо твердая сера, либо двухатомная газообразная сера в основном триплетном электронном состоянии [2].



В докладе рассматриваются преимущества и недостатки основных разработанных способов осуществления процесса: газофазный проточный, газофазный проточно-циркуляционный, трехфазный (газ – жидкий растворитель – твердый катализатор) и автоклавный. В зависимости от условий проведения процесса и типа используемого катализатора, конверсия H_2S может достигать 100 % с получением целевого продукта – водорода и элементной серы. Поскольку обе реакции (1) и (2) протекают при низкой температуре без затрат тепловой энергии извне, термодинамическая возможность их осуществления обоснована в рамках неравновесной термодинамики необратимых процессов для открытых систем. Важно, что эти реакции могут протекать только на поверхности твердых катализаторов, некаталитический процесс в газовой или жидкой фазе невозможен [3].

Рассматриваются вопросы разделения продуктов реакции разложения H_2S . В газофазных процессах эффективными поглотителями газообразной серы являются твердый оксид алюминия или жидкие растворители серы (водные растворы моноэтаноламина, гидразин-гидрата, карбоната натрия и др.), которые располагаются непосредственно за каталитическим реактором, а на выходе получаем газообразный водород. В трехфазном режиме твердый катализатор помещается в жидкий растворитель серы, который служит аккумулятором серы. Предлагаются некоторые способы извлечения серы из растворов и с поверхности твердых поглотителей.

Рассматриваются некоторые свойства получаемой газообразной элементной серы. Оказалось, что полученная нами впервые двухатомная газообразная сера находится в основном триплетном состоянии, предсказанным в квантовой химии, которое является изоэлектронным аналогом триплетного кислорода. Свойства этой серы изучены крайне мало, однако уже сейчас можно прогнозировать весьма широкий спектр ее практического использования в различных сферах человеческой деятельности, включая нефтехимический синтез серосодержащих веществ (например, красителей, пестицидов, ПАВ и др.) [4]. Основное преимущество газообразной серы – она может быть использована *in situ* в момент получения, поэтому не требует извлечения и предварительной активации токсичными агентами в отличие от твердой серы.

Таким образом, водород и газообразная двухатомная сера, получаемые при низкотемпературной каталитической очистке нефтепродуктов и природного газа от токсичного H_2S , могут быть использованы для переработки углеводородного сырья и синтеза химических веществ в процессах нефтехимии.

Литература

1. Старцев А.Н. *Низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода с получением водорода и двухатомной газообразной серы* // Кинетика и катализ. - 2016. Т. **57**. - стр. 516-528. - DOI: 10.7868/S0453881116040122
2. Startsev A. N. *Diatomic sulfur: a mysterious molecule*. // Journal of Sulfur Chemistry, - 2019, v. **40**, No 4, P. 435-450, DOI: 10.1080/17415993.2019.1588273
3. Startsev A.N. *The crucial role of catalysts in the reaction of low temperature decomposition of hydrogen sulfide: non-equilibrium thermodynamics of the irreversible process in an open system*. // Molec. Catal. 2020. **497**. 111240. <http://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111240>
4. Реакции серы с органическими соединениями. Под ред. М.Г. Воронкова. Наука. Новосибирск, 1979

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ: СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Гостев С.С., Крашенинников В.Г.,
Гринев В.Г., Новокшонова Л.А.

*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.*

E-mail: star2004i341@rambler.ru

Целью работы являлось создание новых полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств – реакторных полимерных композиций (РПК) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Непосредственно в синтезе с применением двухстадийных последовательных процессов полимеризации с использованием металлоценового катализатора $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ и в одностадийной полимеризации в присутствии тандем катализаторов $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/2,6\text{-}[2,4,6\text{-}((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ были получены РПК на основе СВМПЭ, содержащие различные количества фракции модифицирующих компонентов (МК): ПЭВП с более низкой по сравнению с СВМПЭ молекулярной массой (ПЭВП-1 с $M_w = 120$ кг/моль и ПЭВП-2 с $M_w = 60$ кг/моль), а также сополимеры этилена с гексеном-1 (СЭГ), с содержанием гексена-1 3, 11, 19, 37 мол.% (СЭГ-1, СЭГ-2, СЭГ-3, СЭГ-4). На примере РПК, включающих ~30 мас. % МК -изучены молекулярно-массовые характеристики, влияние способа получения РПК, последовательности получения компонентов, в случае РПК на основе СВМПЭ и ПЭВП-1 на морфологию, деформационно-прочностные свойства и показатели текучести расплавов полученных полимерных материалов СВМПЭ/МК. Методом ДСК показано, что введение в СВМПЭ полукристаллических ПЭВП-1 и ПЭВП-2 ($\alpha = 73$ и 83 % соответственно) привело к повышению степени кристалличности полученных материалов относительно СВМПЭ ($\alpha = 54$ %). Величины α композиций СВМПЭ/ПЭВП-1 и ПЭВП-1/СВМПЭ, синтезированных в двухстадийной полимеризации, а также СВМПЭ/ПЭВП-2, полученной в одностадийном процессе составили ~ 60 %. Присутствие низкокристаллических и аморфных СЭГ в СВМПЭ приводит к образованию РПК с низкой степенью кристалличности, $\alpha = 23\text{-}30$ %. Исследование морфологии РПК методом СЭМ показало, что в случае последовательной двухстадийной полимеризации насцентные частицы СВМПЭ/НМПЭ-1 (в) и НМПЭ-1/СВМПЭ (г) копируют форму и размеры частиц полимера, полученного на первой стадии процесса, соответственно СВМПЭ и

НМПЭ-1. Частицы композиции СВМПЭ/ПЭВП-2, полученной в одностадийной полимеризации, также как и композиции НМПЭ-1/СВМПЭ, синтезированные в последовательном процессе, представляют собой рыхлые агрегаты, состоящие из очень мелких суб-частиц. Причем размеры этих агрегатов гораздо меньше размеров частиц СВМПЭ/НМПЭ-1. Такая морфология частиц НМПЭ-1/СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭВП-2 обеспечивает более равномерное распределение фракций в синтезированном материале, что сказывается на его механических свойствах.. Исследование свойств синтезированных РПК показало их зависимость от природы модифицирующей СВМПЭ фракции, а также способа получения, определяющего равномерность распределения компонентов в материале. Композиции, включающие низкомолекулярные ПЭВП-1, ПЭВП-2 с высокой кристалличностью и полукристаллические СЭГ-1 ($\alpha = 30\%$), сочетая характеристики каждого из компонентов, имели высокие деформационно-прочностные свойства. Причем, в случае РПК на основе СВМПЭ и ПЭВП-1, полученных в последовательной полимеризации, композиции НМПЭ-1/СВМПЭ, в которых на первой стадии процесса был синтезирован ПЭВП-1 и отличались равномерным распределением компонентов, проявили более высокие свойства по сравнению с композициями СВМПЭ/ПЭВП-1. Присутствие в СВМПЭ аморфных сополимеров этилен/гексен-1 приводит к резкому снижению деформационно-прочностных характеристик материалов. Введение в СВМПЭ, второго компонента с хорошей текучестью является традиционным способом улучшения способности материала к переработке. РПК на основе СВМПЭ и аморфных СЭГ текли даже при нагрузках 5 и 2,16 кг, но их присутствие приводило к потере высоких прочностных свойств СВМПЭ. На текучесть композиции СВМПЭ с ПЭВП-1 повлиял порядок введения низкомолекулярной фракции в СВМПЭ. Если СВМПЭ/ПЭВП-1 не течет даже при нагрузке 21,6 кг, то ПТР композиции ПЭВП-1/СВМПЭ, полученной при обратном порядке введения компонентов, составили 1,0 и 0,07 г/10 мин. при нагрузках 21,6 и 10 кг. В случае композиции СВМПЭ/ПЭВП-2 синтезированной на тандем-катализаторе, наблюдалось сочетание высокого значения ПТР (0,11 г/10 мин при 5 кг) с высокими деформационно-прочностными характеристиками.

Работы выполнены при поддержке Госзадания № 0082-2019-0004.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К МОДИФИЦИРОВАНИЮ ПЛАТИНЫ В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ MgAl-СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ

Степанова Л.Н.¹, Бельская О.Б.¹, Лихолобов В.А.²

¹Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), г. Омск, 644065, ул. Нефтезаводская, д. 54, E-mail: lchem@yandex.ru

²ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

Платиновые катализаторы, в которых в качестве предшественников носителей используются слоистые двойные гидроксиды (СДГ), являются перспективными системами для реакций дегидрирования лёгких алканов. Возможность варьировать катионный состав слоев СДГ (в том числе вводить катионы-модификаторы) и интеркалировать анионные комплексы платины в межслоевое пространство позволяет регулировать структуру, кислотно-основные свойства носителя и каталитические свойства образующихся платиновых центров. Целью данного исследования является развитие новых подходов к модифицированию платиновых центров катализаторов дегидрирования пропана с использованием MgAl-слоистых гидроксидов в качестве предшественников носителей. Для этого были использованы методы интеркалирования комплексных анионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ для синтеза моно- и биметаллических Au-Pt катализаторов на основе MgAl-СДГ, а также введение катионов Zn, Ga, Sn в полиметаллические слои СДГ для модифицирования свойств нанесенной платины.

Синтез СДГ проводили методом соосаждения, медленно прибавляя раствор солей катионов к раствору карбоната натрия при постоянных значениях pH и температуры с последующими стадиями фильтрования и сушки. Закрепление хлоридных комплексов Pt (IV) и Au (III) на СДГ (непрокалённом и прокалённом при 550 °C) проводили из избытка водного раствора. Содержание металлов в катализаторах после их предварительного растворения в кислотах определяли методом АЭС-ИСП (Varian 710-ES, "Agilent Technologies", США) и ААС (AAS 6300 "SHIMADZU", Япония). Структурные свойства синтезированных СДГ и СДГ с закреплёнными металлокомплексами изучали методом РФА (D8 Advance, "Bruker", Германия). Морфологию поверхности исследовали методом РЭМ

(JSM-6460 LV (JEOL)). Химический состав закреплённых платиновых комплексов изучали методом ЭСДО (спектрофотометр UV-2501PC, "Shimadzu", Япония, с приставкой диффузного отражения ISR-240A). Размер частиц закреплённого металла (после соответствующих высокотемпературных обработок образцов) измеряли с помощью ПЭМ (JEM-2100, JEOL Ltd). Динамику восстановления окисленных форм платины в составе катализаторов исследовали методом ТПВ (AutoChem-2920, "Micromeritics", США). Дисперсность платины в восстановленных образцах определяли методом импульсной хемосорбции молекул-тестов H_2 и CO. Дегидрирование пропана проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (навеска 0.50 г., температура 550°C, атмосферное давление, $H_2/C_3H_8 = 0.25$ (мольн), МСПС 8 г/(г_{кат} ч)). Состав продуктов определяли в режиме on-line (газовый хроматограф Цвет 500 (Россия), колонка Rt-Alumina PLOT ("Restek", США)). Показано, что введение Zn, Ga или Sn в структуру носителя на стадии формирования структуры СДГ, а также интеркалирование комплексных анионов Pt и Au при синтезе биметаллических Au-Pt катализаторов, приводит к модифицированию свойств нанесённой платины в готовом катализаторе, способствуя увеличению её дисперсности (структурный эффект). Для Zn- и Ga-содержащих образцов происходило формирование сплавов с платиной (электронный эффект). При этом найдено, что для Ga-содержащих катализаторов отсутствовало выраженное влияние содержания галлия на адсорбционные и каталитические характеристики металлических частиц, в то время как структура PtZn-частиц и сила их взаимодействия с поверхностью носителей определялась содержанием Zn. Введение Sn в состав СДГ не повлияло на электронное состояние платины в составе катализаторов. Предложенные подходы к модифицированию платиновых катализаторов с использованием MgAl-слоистых гидроксидов позволили существенно увеличить их активность в реакции дегидрирования пропана (степень превращения пропана близка к равновесной) при высокой селективности образования пропилена (выше 99%).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект AAAA-A21-121011490008-3).

ПРИЧИНЫ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОРА НА СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА АНТРАХИНОВЫМ СПОСОБОМ

Белых Л.Б, Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Корнаухова Т.А.,
Миленькая Е.А., Шмидт Ф.К.

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.

E-mail: tsterenchuk@gmail.com

Доклад посвящен разработке эффективных палладиевых катализаторов получения экологически чистого окислителя H_2O_2 антрахиновым методом, который заключается в последовательном хемоселективном гидрировании алкилантрахинонов до алкилантрагидрохинонов и последующим их окислении кислородом до H_2O_2 и исходного субстрата. Максимальный выход пероксида водорода под действием немодифицированных частиц Pd достигает 88%. При этом размер кристаллитов Pd влияет на ускорение одной из побочных реакций гидрирования 2-этил-9,10-антрахинона: гидрогенолиз связи C-OH в образующемся 2-этил-9,10-антрагидрохиноне или гидрирование ароматических колец [1]. Наименьший вклад побочных процессов наблюдается для палладиевого катализатора с ОКР 3-5 нм (рис. 1).

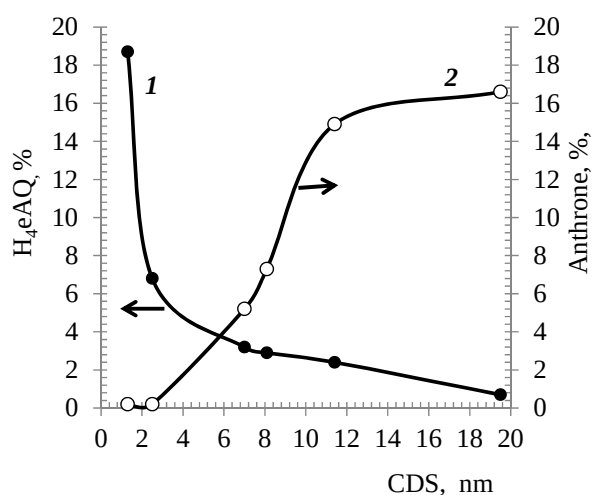


Рис. 1. Зависимость выхода 2-этил-5,6,7,8-тетрагидро-9,10-антрахинона (1) и антронов (2) от ОКР кристаллитов Pd.

Модифицирование палладиевого катализатора элементарным фосфором на стадии формирования катализатора позволило увеличить выход пероксида водорода с 69% до 96-98%. Совокупностью физических методов исследования (РФЭС, РФА, ПЭМ ВР, электронная дифракция, рентгеновский микроанализ,

термогравиметрия) установлены причины модифицирующего действия фосфора. Внедрение фосфора в кристаллическую решетку палладия приводит к появлению частичного положительного заряда на палладии в Pd-P частицах. Как следствие этого, в поверхностном слое из трех присутствующих химических форм палладия: Pd(0) ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.6$ эВ) (20%), Pd²⁺ ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 338.0$ эВ) (15%, Pd(acac)₂), Pd^{δ+} ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.0$ эВ) (65%), преобладает электронодефицитная форма палладия (рис. 2).

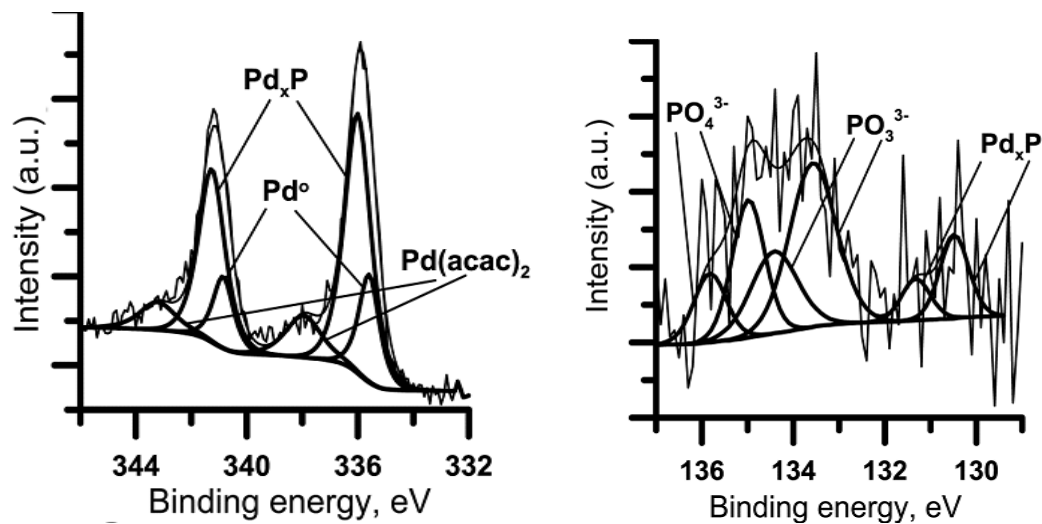


Рис. 2. Линии РФЭС Pd 3d и P 2p Pd-P катализатора.

Образование структурно неупорядоченных растворов Pd-P, снижение растворимости водорода в палладии и преобладание в поверхностном слое Pd^{δ+} ответственны за изменение свойств модифицированного палладиевого катализатора. Нанесение Pd-P частиц на углеродный носитель повышает дисперсность и активность катализатора, без снижения селективности в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона. Рассмотрены основные причины дезактивации катализатора Pd-P / C.

Работа выполнена в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (Соглашение № 075-03-2020-176/3; код проекта в Парусе 8: FZZE-2020-0022). Т.П. Стеренчук благодарит Министерство науки и высшего образования РФ за стипендию (СП-1847.2021.1).

Литература

1. L.B. Belykh, N.I. Skripov, T.P. Sterenchuk, F.K. Schmidt, *Catal. Commun.*, 2020, **146**, 106124.

КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ N-, O-, P- ИЛИ S-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В ДИ-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Суслов Д.С., Быков М.В., Пахомова М.В., Абрамов З.Д.

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.

E-mail: suslov@chem.isu.ru

В ряду переходных металлов комплексы палладия успешно используются как активные и селективные катализаторы превращения ненасыщенных углеводородов. При сравнительном анализе эффективности нейтральных и катионных комплексов для процессов ди-, олиго- и полимеризации непредельных соединений предпочтение отдается последним. В качестве важного преимущества палладиевых катализаторов можно также отметить их высокую толерантность к полярным функциональным группам в мономере. В связи с этим, металлоорганические катионные комплексы палладия привлекают внимание исследователей из академических и промышленных лабораторий в качестве катализаторов, в частности, для полимеризации циклических олефинов ряда норборнена [1,2], замещенных ацетиленов [3], реакций гидрофункционализации [4].

Ранее в результате систематических фундаментальных исследований, проведенных в Иркутском государственном университете, было показано, что в процессах превращения ненасыщенных углеводородов весьма перспективным является использование оригинальных каталитических систем на основе β -дикетонатных комплексов палладия(II) в сочетании с эфиром трифторида бора. В практике гомогенного катализа превращений ненасыщенных углеводородов комплексами переходных металлов значительное место занимает природа лигандов, в том числе моно-, би- и тридентатных, содержащих фосфор, азот, серу, кислород или их комбинацию. Многообещающим представлялось развитие данных исследований путем получения ряда новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия, модифицированных N-, O-, P- или S-содержащими лигандами (рис. 1).

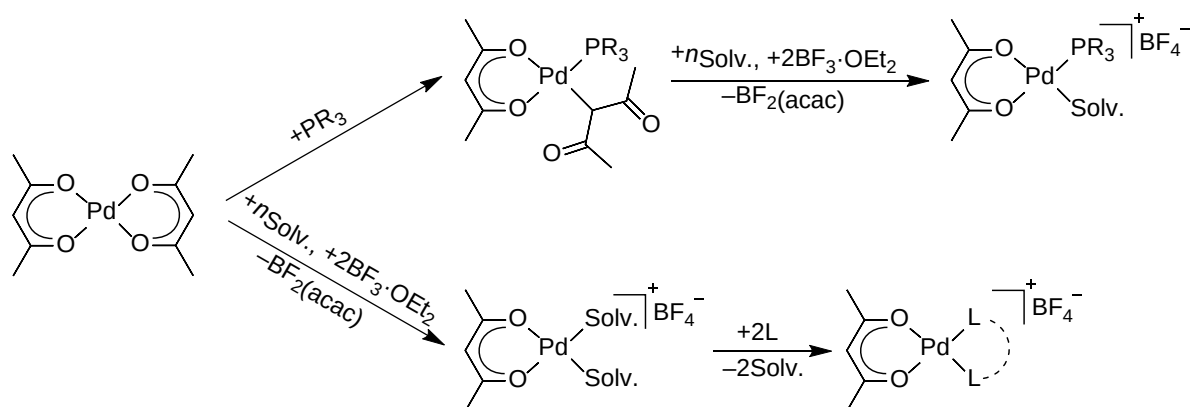


Рис. 1. Схема синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия

В докладе обсуждаются результаты исследований, связанных с разработкой каталитических систем на основе катионных комплексов палладия состава $[(acac)Pd(L^1)(L^2)]BF_4$ или $[(acac)Pd(L^*L)]BF_4$ в том числе в сочетании с эфиром трифторида бора для реакций гомо- и сополимеризации норборнена, 5-фенил- и 5-метоксикарбонилнорборнена, олиго- и полимеризации фенилацетилена, димеризации метилакрилата, селективного гидроаминирования винилароматических углеводородов. Представлены результаты механистических исследований систем $[Pd(acac)(PR_3)_2]BF_4/nBF_3 \cdot OEt_2$ по данным ЯМР и ИК-спектроскопии. Также в докладе обсуждаются результаты по синтезу новых комплексов палладия, исследованию их спектроскопических свойств и структурных особенностей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70139.

Литература

1. M.V. Bermeshev, P.P. Chapala, *Prog. Polym. Sci.* 2018, **84**, 1.
2. D.S. Suslov, M. V Bykov, O. V Kravchenko, *Polym. Sci. Ser. C* 2019, **61**, 145.
3. J. Darkwa, *Polym. Rev.* 2017, **57**, 52.
4. L.J. Goossen, L. Huang, M. Arndt, K. Goossen, H. Heydt, *Chem. Rev.* 2015, **115**, 2596.

ГОМОГЕННЫЕ, ТВЕРДЫЕ И ЗАКРЕПЛЕННЫЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Таран О.П.^{1,2}, Громов Н.В.², Медведева Т.Б.²,
Тимофеева М.Н.², Пармон В.Н.²

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24.

E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

²ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

Разработка процессов для переработки возобновляемого растительного сырья (*biorefinery*) является быстро развивающимся направлением химии, альтернативным и/или дополняющим традиционную нефтехимию (*refinery*). Однако растительное сырье имеет ряд особенностей, которые препятствуют применению для её переработки традиционных катализаторов нефтехимии.

В частности, полисахарид целлюлоза (Ц) – основной компонент растительного сырья (до 70 масс.%), является полимером не растворимым в воде и органических растворителях. Поэтому основная проблема и ключевой этап переработки растительного сырья – перевод его в водорастворимую форму путем гидролиза [1]. В результате гидролиза целлюлозы получается глюкоза, которую, в последнее время, принято называть базовой молекулой (*platform molecule*) для производства альтернативных химических продуктов и топлив. Гидролиз целлюлозы до глюкозы – нетривиальная задача. Принципиальным препятствием является стабильная кристаллическая структура полисахарида, образованная множеством водородных связей между глюкозными единицами.

Гетерополикислоты (ГПК) демонстрируют более высокую активность в гидролизе целлюлозы, чем минеральные [2]. Однако растворимые ГПК, как и другие гомогенные системы, имеют ряд недостатков (трудности отделения от продуктов и др.). Для преодоления этих трудностей было предложено использовать нерастворимые соли гетерополикислот, например, цезиевые, которые обладают кислотностью сравнимой с кислотностью ГПК, а также мезопористой структурой и достаточно развитой удельной поверхностью

необходимыми для эффективного катализа в жидкой фазе [3]. Другим подходом к получению твердых катализаторов может быть закрепление активного компонента на подходящем носителе устойчивом в гидротермальных условиях. Кроме кислотных центров твердые катализаторы могут содержать металлические центры (Ru, Pt, Ni и пр.). Использование бифункциональных катализаторов позволяет проводить в одну стадию («one-pot») процессы, в которых гидролиз совмещен с другими превращениями образующихся молекул, в частности, гидрированием моносахаридов в полиспирты.

В данной работе исследовался гидролиз Ц в присутствии цезиевых солей ГПК. Основное внимание было уделено влиянию химического состава ГПК и количества Cs ($\text{Cs}_{4-x}\text{H}_x\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 3, 3.5$), $\text{Cs}_{3-x}\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{3-x}\text{H}_x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 2, 2.5$)) на каталитические свойства и стабильность [4]. Максимальный выход глюкозы (23 мол. %) за 1 час был получен в присутствии $\text{Cs}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}$.

Лучшие кислотные катализаторы ($\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Cs}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}$) использованы для приготовления бифункциональных 1% Ru/CsГПК для процесса гидролиза-гидрирования Ц в сорбитол. Сорбитол был получен с наибольшим выходом 59 мол. % и селективностью 94 % при 180 °C и давлении водорода 50 атм [5].

Закрепление $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ на устойчивых в гидротермальной среде носителях ZrO_2 и Nb_2O_5 с последующими: 1) активацией при 450-650 °C; 2) нанесением 3 масс. % Ru; позволило получить ещё более эффективные катализаторы гидролиза-гидрирования Ц в сорбитол. Выход сорбитола зависит от температуры активации катализаторов, которая существенно сказывается на текстурных свойствах, количестве кислотных центров, размере наночастиц Ru. Наибольший выход сорбитола достиг 66 мол. % в присутствии 3%Ru-PW/ ZrO_2 на носителе активированном при 550 °C [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20269.

Литература

1. N. Gromov, O. Taran, V. Parmon, *Sustainable Catalysis for Biorefineries* 2018, 65.
2. J. Macht, M.J. Janik, M. Neurock, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 7864.
3. T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, et al., *Chem. Mater.* 2000, **12**, 2230.
4. N.V. Gromov, T.B. Medvedeva, O.P. Taran, et al., *Catalysis in Industry* 2021, **13**, 73.
5. N.V. Gromov, T.B. Medvedeva, O.P. Taran, et.al., *Appl. Catal. A.* 2020. **595**, 117489.
6. N.V. Gromov, T.B. Medvedeva, Y.A. Rodikova, M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, O.P. Taran et. al., *Biores. Technol.* 2021 **319**, 124122.

МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА: ПРЕИМУЩЕСТВА, ОСОБЕННОСТИ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Тарновская О.Д.

ООО «НИОСТ», Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр.270,
tarnovskayaod@niost.sibur.ru

Полиэтилен – это самый распространённый и широко используемый полимер в мировом производстве гибкой упаковки. Доля полиэтиленовых пленок в мировом потреблении упаковочных материалов превышает 40% и показывает устойчивый рост за счет замещения традиционных материалов (бумага, алюминиевая фольга и др.). Высокие прочностные и эксплуатационные характеристики в совокупности с низкой стоимостью, большим сроком жизни и легким весом упаковки обуславливают привлекательность и определяют конкурентные преимущества полиэтиленовой упаковки для производителей и конечных потребителей.

Одним из ключевых драйверов для развития применения и улучшения свойств многослойных упаковочных решений стало появление новых типов мЛПЭНП, полученных с использованием катализаторов металлоценового типа, что позволило значительно повысить свойства конечных изделий и достигнуть высоких показателей прозрачности, прочности и органолептических свойств.

Ежегодно, начиная с начала 2000-х годов спрос на мЛПЭНП уверенно растет, более того, ожидается, что к 2025 году этот показатель по сравнению с ежегодным приростом спроса на традиционный ЛПЭНП увеличится почти в 2 раза, особенно для стран Азии и Восточной Европы [1]. Основной эффект от использования мЛПЭНП заключается в уникальном балансе высокой механической прочности, прочности на удар и прокол, хорошей свариваемости пленок, а также возможности их эксплуатации в широком диапазоне температур, достигаемых за счет более узкого молекулярно-массового распределения, а также более однородного распределения сомомера в структуре полимера [2]. Применение мЛПЭНП также имеет ряд недостатков и ограничений – типичной проблемой при переработке для 1-ого поколения мЛПЭНП являются высокие нагрузки на перерабатывающее оборудование и высокие значения давления расплава, что приводит к появлению дефектов на поверхности пленки и ухудшает технологичность переработки рукавной пленки.

Разработка и внедрение металлоценовых систем 2-ого поколения позволила обеспечить улучшенный контроль процесса формирования полимерной цепи и значительно увеличить количество длинноцепочечных ответвлений (ДЦО) в структуре мЛПЭНП. Реализация такого подхода позволила вывести на рынок марки с улучшенным балансом физико-механических свойств и технологичности переработки – количество ДЦО в структуре мЛПЭНП оказывает сильное влияние на эластичность и прочность расплава полимера.

С учетом ограниченного количества семейств катализаторов металлоценового типа 2-ого поколения поиск и подбор новых каталитических систем для обеспечения и улучшения баланса свойств мЛПЭНП является актуальной научной и промышленной задачей.

В докладе будут освещены перспективы применения катализаторных систем и промышленного производства мЛПЭНП для рынка РФ и соседних стран, а также ключевые требования переработчиков и конечных потребителей к полимеру.

Литература

1. IHS Markit, Polyethylene 2020, 202.
2. R.Hoff, Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts 2018, 745.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ОКИСЛЕНИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Тарханова И.Г.¹, Буряк А.К.², Брыжин А.А.¹, Горбунов В.С.¹

¹Московский государственный университет, химический факультет,
Москва, 119991, Ленинские горы, дом 1, строение 1, ГСП-1,
E-mail: itar_msu@mail.ru

²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31 корп. 4.

Методами ковалентного связывания и адсорбции металлсодержащих ионных жидкостей (ИЖ) на кремнеземе получены гетерогенные катализаторы окисления сульфидов и тиюфеновых гетероциклов пероксидом водорода, а также десульфуризации дизельной фракции. Использовали ИЖ, содержащие алкильные, винильные и сульфоалкильные производные имидазолия, хлоридные комплексы Fe и Cu или фрагменты фосфорновольфрамовой и фосформолибденовой гетерополикислот [1-3]. Композиции охарактеризованы с помощью хроматомасс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, РФЭС, СЭМ и адсорбционных методов. Установлено влияние природы металлсодержащих анионов на ряд реакционной способности тиюфеновых производных и показано, что реакция может развиваться как по радикальному механизму (в присутствии Fe Cu – производных), так и по механизму нуклеофильного замещения (под действием ГПК содержащих систем), в первом случае более активно окисляется тиюфен, во втором случае – дибензотиюфен. Сравнительный анализ ИЖ с разными катионами показал, что катализаторы на основе сульфатированного имидазолия и ГПК, т.е. имеющие одновременно брэндстедовскую кислотность и оксометаллатные активные центры, проявляют наибольшую активность в модельных реакциях.

Окислительная десульфуризация дизельной фракции в присутствии иммобилизованных ИЖ на основе ГПК позволяет получить топливо с содержанием серы ниже 10 ppm.

Литература

1. I.A. Ivanin, A.G. Ali-Zade, E.N. Golubeva, E.M. Zubanova, V.M. Zelikman, A.K. Buryak, I.G Tarkhanova. *Molec. Cat.* 2020, **484**, 110727.
2. А.А. Брыжин, А.К. Буряк, М.Г. Гантман, В.М. Зеликман, М.И. Шилина, И.Г. Тарханова. *Кинетика и катализ* 2020, **61**, 688.
3. A.G. Ali-Zade, A.K. Buryak, V.M. Zelikman, Oskolok K.V., I.G Tarkhanova. *New J. Chem.* 2020. **44**, 6402.

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ

Титова Ю.Ю.¹, Конькова Т.В.¹, Сухов Б.Г.¹, Шмидт Ф.К.²

¹ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
г. Иркутск, 664033, ул. Фаворского, д. 1.

E-mail: ytitova60@gmail.com

²ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,
г. Иркутск, 664003, ул. К. Маркса, д. 1.

Циглеровские никелевые каталитические системы, активные в превращении низших α -олефинов, а именно этилена, традиционно привлекают внимание исследователей. В литературе предложены несколько вариантов общих механизмов формирования и функционирования каталитически активных в олигомеризации/полимеризации этилена центров, в качестве которых большинство авторов предполагают гидридные или алкильные комплексы Ni(II) [1]. Доминирующим считается гомогенный характер катализа, хотя иногда отмечается, что в ходе ЭПР мониторинга рассматриваемых процессов в спектре ЭПР появляется и растет сигнал ферромагнитного резонанса в области $g \sim 2.2$, который связывают с образованием частиц никеля [1]. Результаты представленного исследования доказывают, что формирующиеся в модельных системах на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ или $\text{AlEt}_2\text{Cl}\cdot\text{AlEtCl}_2$ (Al/Ni=50) каталитически активные центры олигомеризации этилена можно считать *нанесенными* на никельсодержащие наночастицы, формирующиеся в процессе взаимодействия исходных компонентов. Для упрощения метода приготовления проб ВР ТЭМ процессы полимеризации были заменены модельными аналогами – процессами олигомеризации.

После смешения исходных компонентов систем $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ или $\text{AlEt}_2\text{Cl}\cdot\text{AlEtCl}_2$ (Al/Ni=50) в ЭПР спектре появлялся сигнал от комплекса Ni(I): $g_1 = 2.003$, $g_2 = 2.116$ и $g_3 = 2.318$, интенсивность которого не превышала 30 % никеля от общего его количества, загруженного в реактор [2]. К моменту достижения максимальной каталитической активности, интенсивность сигнала от Ni(I) падала до нуля, но появлялся сигнал ферромагнитного резонанса металлического Ni(0), интенсивность которого достигала 80-90 % исходного никелевого комплекса. Для образцов обеих систем, отобранных, когда интенсивность сигнала Ni(I) достигала максимума, но не наблюдалось заметной

каталитической активности, методами ТЭМ и темнопольной ВР ТЭМ не было зафиксировано каких-либо частиц, вся поверхность образца была покрыта слоем органической матрицы, дифракционная картина размыта. Данный факт свидетельствует об отсутствии какой-либо кристалличности. Вероятно, кристаллические структуры к данному моменту времени еще не достигли в размерах 0.7 нм (разрешающая способность использованного электронного микроскопа).

Образцы, соответствующие максимуму каталитической активности и интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса, показали наличие кристаллических частиц, со средним размером ~ 3.5 нм для системы на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{--}50 \text{ AlEt}_2\text{Cl}$ и ~6.0 нм – для $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{--}50 \text{ AlEt}_2\text{Cl}\cdot\text{AlEtCl}_2$, рассеянных в матрице органических соединений. Анализ профилей электронной дифракции и атомных рядов образцов обеих систем показал наличие межплоскостных расстояний, характерных для атома Ni или алюминидов никеля (# 00-003-1051, #00-004-0850, # 00-040-1157, # 00-020-0019).

Для образцов $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{--}50 \text{ AlEt}_2\text{Cl}$ и $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{--}50 \text{ AlEt}_2\text{Cl}\cdot\text{AlEtCl}_2$, отобранных, когда каталитическая активность падала, а интенсивность сигнала ферромагнитного резонанса оставалась максимальной, методом темнопольной ВР ТЭМ прослеживалась заметная агломерация частиц в органической матрице, но укрупнения среднего размера частиц не наблюдалось. Данные, полученные с помощью электронной дифракции, свидетельствуют, что в обеих системах частицы в основном представлены алюминидами никеля.

Полученные данные свидетельствуют, что появление и рост каталитической активности в рассматриваемых системах обусловлен формированием Ni-содержащих нанокластеров, несущих каталитически активные центры [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № АААА-А19-119022690046-4 программы Фундаментальных исследований.

Литература

1. Ю.Ю. Титова, дис. д-р хим. наук: 02.00.04. — Иркутск, 2018. — 368 с.
2. Y.Y. Titova, F.K. Shmidt, *Kinet. Catal.* 2017, **58**, 749.
3. F.K. Shmidt, Y.Y. Titova, L.B. Belykh, *Kinet. Catal.* 2016, **57**, 61.

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА(+4) С ДИОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ - КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Гагиева С.Ч.¹, Тускаев В.А.^{1,2}, Курмаев Д.А.¹, Бузин М.И.², Васильев В.Г.², Никифорова Г.Г.², Булычев Б.М.¹

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
E-mail: sgagieva@yandex.ru

²ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

Комплексы Ti(IV) с 1,4-диольными лигандами, активированные смесью Et₂AlCl/Bu₂Mg, способны катализировать синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с низкой степенью переплетения макромолекул [1]. Такой полимерный продукт может быть переработан твердофазным методом в высокопрочные и высокомодульные пленки и нити. Однако, конформационная лабильность 1,4-диольных лигандов приводит к образованию комплексов состава L₃Ti₂(OⁱPr)₂. Вероятнее всего, в процессе алкилирования подобных структур алюминийорганическими соединениями (АОС) биметаллический комплекс разрушится с образованием более простых соединений, что неизбежно приведет к появлению в системе набора каталитически активных частиц и уширению ММР полимера. Действительно, использование стабильных пятичленных комплексов, полученных на основе 1,2-диольных лигандов, позволило получить более прочные пленки и пленочные нити [2].

В настоящей работе для получения стабильных пре-катализаторов с определенной структурой были использованы тридентатные диольные лиганды с дополнительным донорным атомом кислорода, строение которых предполагает образование двух стабильных 5-членных хелатных циклов. Взаимодействие этих лигандов хлоридом или изопропоксидом титана(+4) привело к получению соответствующих комплексов, которые в присутствии смеси алкилалюминийхлорида и дибутилмагния катализируют синтез СВМПЭ с активностью до 3200 кг ПЭ моль⁻¹ ч⁻¹ атм¹.

Природа АОС оказывает существенное влияние на величины молекулярных масс образцов СВМПЭ. Наибольшие значения M_v были получены на системах, содержащих Et₃Al₂Cl₃.

Изучены физико-химические свойства полученных насцентных порошков и ориентированных нитей. Термомеханический анализ полученных образцов СВМПЭ в присутствии антиоксиданта Ирганокс-1010 (0,1 – 2%) показал, что в области 140 °С – температуры плавления СВМПЭ, наблюдается деформация образца на величину от 65-70%.

Показано, что синтезированные пост-металлоценовые каталитические системы способны производить полиэтилен с морфологией, позволяющей перерабатывать его методом твердофазного формования сверхвысокопрочных (разрывная прочность выше 2.5 ГПа) и сверхвысокомодульных (модуль упругости выше 150 ГПа) ориентированных нитей и волокон.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 16-13-10502.

Литература

1. S.Ch. Gagieva, V.A. Tuskaev, I.V. Fedyanin, M.I. Buzin, V.G. Vasil'ev, G.G. Nikiforova, E.S. Afanas'ev, S.V. Zubkevich, D.A. Kurmaev, N.A. Kolosov, E.S. Mikhaylik, E.K. Golubev, A.I. Sizov, B.M. Bulychiev, *J. Organomet. Chem.* 2017, **828**, 89-95, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.026>
2. V.A. Tuskaev, S.Ch. Gagieva, D.A. Kurmaev, V.N. Khrustalev, P.V. Dorovatovskii, E.S. Mikhaylik, E.K. Golubev, M.I. Buzin, G.G. Nikiforova, B.M. Vasil'ev, B.M. Bulychiev, *J. Organomet. Chem.* 2018, **877**, 85-91.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕН/ПРОПИЛЕН/5-ЭТИЛИДЕН-2- НОРБОРНЕН НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛОЦЕН/(2,6-^tBu₂PhO-)AlⁱBu₂

Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н.,
Жарков И.В., Гарифуллин Н.О., Шилов Г.В., Бравая Н.М.

*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Московская область,
г. Черноголовка, 142432, проспект Академика Семенова, д. 1.*

E-mail: fevgeny@mail.ru

Этилен-пропиленовые и этилен-пропилен-диеновые каучуки (СКЭП(Т), EP(D)M) – широко востребованные эластомерные полимерные материалы, используемые в автомобилестроении, резинотехнической и кабельной промышленности, производстве строительных материалов, ударопрочных пластиков, ЖКХ и многих других отраслях народного хозяйства. Современными и эффективными катализаторами для синтеза таких сополимеров являются металлоценовые и пост-металлоценовые комплексы [1]. Для активации металлорганических катализаторов в процессах полимеризации применяют дорогостоящий, используемый в больших мольных избытках по отношению к металлорганическому комплексу ($Al/M=10^3-10^4$) и неустойчивый при длительном хранении активатор - метилалюмоксан (MAO). Важной задачей является разработка новых эффективных активаторов и создание каталитических систем с их участием.

Ранее нами были разработаны [2-4] новые эффективные активаторы металлоценовых катализаторов – арилоксиды изобутилалюминия. С применением арилоксидов изобутилалюминия созданы новые металлоценовые каталитические системы для полимеризации этилена и пропилена. Достоинствами систем являются: высокая и сопоставимая с MAO-активированными катализаторами активность в процессах полимеризации в толуоле и в среде алифатических углеводородов; применение низких мольных избытков легко синтезируемых из доступных и дешевых компонентов, устойчивых при хранении арилоксидизобутилалюминиевых активаторов ($Al/M \sim 10^2$). Интересной задачей являлось исследовать каталитические системы в процессах синтеза этилен—пропиленовых и этилен-пропилен-диеновых сополимеров.

В докладе будут представлены результаты сополимеризации этилена с пропиленом (Э/П) и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен (Э/П/ЭНБ) на новых каталитических системах металлоцен/ $(2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2$ (металлоцен = $\text{EtInd}_2\text{TiMe}_2$, $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrMe}_2$, $\text{rac-EtInd}_2\text{HfMe}_2$, $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$, $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$). Показано, что структура металлоценов оказывает существенное влияние на характеристики образующихся каталитических систем, а также на физико-химические и механические свойства полученных сополимеров. Наибольшая активность в сополимеризации наблюдается для цирконоценов, а наименьшая - для $\text{rac-EtInd}_2\text{HfMe}_2$. Обнаружено, что все Э/П и Э/П/ЭНБ сополимеры являются полукристаллическими, с кристаллической фазой не более 39%. На катализаторе $\text{rac-EtInd}_2\text{HfMe}_2$ получены сополимеры с лучшим включением сомономеров, высокой молекулярной массой ($M_w = 500000$), низкой степенью кристалличности ($\chi < 12\%$) и низкими значениями температур плавления. Механические испытания полимерных образцов показали наиболее высокий предел прочности на разрыв и относительное удлинение при разрыве для Э/П сополимера, полученного на $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-Ind)}_2\text{ZrMe}_2$ и терполимеров, синтезированных с применением $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrMe}_2$ и $\text{rac-EtInd}_2\text{HfMe}_2$. Наилучшие релаксационные свойства наблюдались у образцов, полученных на $\text{rac-EtInd}_2\text{HfMe}_2$. На примере каталитической системы $\text{rac-EtInd}_2\text{HfMe}_2/(2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2$ продемонстрирована возможность синтеза терполимеров с высоким содержанием пропилена (до 39 вес. %) и 5-этилиден-2-норборнена (до 18 вес. %). Представляемые результаты свидетельствуют об эффективности новых каталитических систем в синтезе этилен-пропиленовых сополимеров с широким набором свойств.

Тезисы подготовлены по материалам, полученным согласно государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

Литература

1. Н.М. Бравая, Е.Е. Файнгольд, Э.Р. Бадамшина, Е.А. Сангинов, *Высокомолекулярные соединения. Серия С* 2020, **62**, 3.
2. Е.Е. Файнгольд, Н.М. Бравая, А.Н. Панин, С.Л. Саратовских, О.Н. Бабкина, Патент РФ № 2588496, 27.06.2016.
3. E.E. Faingol'd, N.M. Bravaya, A.N. Panin, O.N. Babkina, S.L. Saratovskikh, V.I. Privalov *J.Appl.Polym.Sci.* 2016, **133**, 43276.
4. E.E. Faingol'd, I.V. Zharkov, N.M. Bravaya, A.N. Panin, S.L. Saratovskikh, O.N. Babkina, G.V. Shilov, *J. Organomet. Chem.* 2018, **871**, 86.

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Файнгольд Е.Е., Бравая Н.М., Бадамшина Э.Р., Сангинов Е.А.

*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Московская область,
г. Черноголовка, 142432, проспект Академика Семенова, д. 1.*

E-mail: fevgeny@mail.ru

Этилен/пропилен/диеновые каучуки (СКЭПТ, EPDM) – широко востребованные эластомерные материалы, используемые во многих отраслях промышленности, таких как автомобилестроение, машиностроение, судостроение резинотехническая, шинная и кабельная промышленности, производство строительных материалов, ударопрочных пластиков, клеев, герметиков, присадок к топливу. Сфера применения СКЭПТ ежегодно расширяется и потребность в материале растет. В настоящее время СКЭПТ по объему производства в мире занимает третье место после бутадиен-стирольного и бутадиенового синтетических каучуков и составляет 1.6 млн. тонн в год. Согласно данным аналитического агентства Global Information, Inc. объем мирового производства СКЭПТ в 2016 г. составил 1.3 млн тонн и достигнет 1.9 млн тонн в 2023 г. [0]. Для производства СКЭПТ используют ванадиевые, металлоценовые и пост-металлоценовые каталитические системы. Наиболее эффективные из них основаны на применении гомогенных моноцентровых металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов – комплексов переходных металлов (Ti,Zr,Hf), активированных метилалюмоксаном (MAO). Применение новых каталитических систем и технологий позволили вывести на рынок различные марки СКЭПТ с широкими, легко варьируемыми диапазонами состава, структур, молекулярно-массовых характеристик и, соответственно, свойств (например, Nordel™ IP (Dow Elastomers), Keltan ACE™ (ARLANXEO), Vistalon™ (Exxon), Mitsui EPT™ (Mitsui) и др.) [2].

В докладе будет сделан краткий обзор известных гомогенных моноцентровых металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов для получения СКЭПТ, рассмотрены их достоинства и недостатки.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

Литература

1. <https://www.gjiresearch.com/report/qyr606224-global-ethylene-propylene-diene-monomer-epdm.html>
2. Н.М. Бравая, Е.Е. Файнгольд, Э.Р. Бадамшина, Е.А. Сангинов, *Высокомол. соедин. Серия С*, 2020, **62**, №1, 1-17.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А.

*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
г. Москва, 119571, проспект Вернадского, д. 86.
E-mail: vitaly-flid@yandex.ru*

Напряженные карбоциклические соединения являются важнейшими объектами в органической химии углеводов и их производных. Применение каталитических методов и подходов позволяет получать на их основе уникальные соединения с заданными свойствами при помощи весьма ограниченного количества технологических стадий. Важной особенностью таких реакций является реализация возможности использования дополнительной энергии напряжения, заключенной в карбоциклической структуре, для решения вопросов селективности различного уровня – регио-, стерео-, энантио-.

Важным и перспективным представителем таких соединений является норборнадиен (НБД), а также производные норборненового ряда. Каталитические процессы с их участием открывают широкие возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводов. Эффективное использование и сочетание разнообразных синтетических приемов, таких как циклодимеризация, содимеризация, метатезис, изомеризация, аллилирование и гидрирование широкого круга норборненов и норборнадиенов, позволяет разработать уникальную стратегию получения насыщенных и ненасыщенных карбоциклических структур [1].

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществлять энантиоселективные синтезы. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными и изотопными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы [2].

В ряде случаев обнаружены парамагнитные комплексы никеля (I) и (III) - потенциальные катализаторы или интермедиаты процессов с участием НБД. Предложен механизм их формирования. Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем. Тем не менее, роль парамагнитных комплексов никеля в катализе остается неясной.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес для получения модифицированных каучуков.

Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных металлокомплексных и гетерогенных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель- и палладий-катализируемых процессов с участием НБД [3]. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00415).

Литература

1. В.Р. Флид, М.Л. Грингольц, Р.С. Шамсиев, Е.Ш. Финкельштейн, Успехи химии, 2018, **87**, 1169.
2. С.А. Дураков, Р.С. Шамсиев, В.Р. Флид, А.Е. Гехман, Кинетика и катализ, 2019, **60**, 275.
3. Р.С. Шамсиев, В.Р. Флид, Изв. АН. Сер. хим., 2020, **69**, 653.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ С НЕЧЕТНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ХОДЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ (II)

**Шатохин С.С.¹, Зубкевич С.В.², Тускаев В.А.^{2,3},
Гагиева С.Ч.², Булычев Б.М.²**

¹Пятигорский филиал Федерального Государственного Бюджетного Образовательного Учреждения Высшего Профессионального Образования «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, 357532, Ставропольский край, г. Пятигорск, пр. Калинина, д. 11.

E-mail: shatohin.stanislav95@yandex.ru

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

³ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

Олигомеризация этилена является ключевым процессом при получении линейных α -олефинов, которые затем используются для производства различных ПАВ, детергентов и сополимеров (ЛПЭНП). Координационные соединения никеля (II) традиционно используются как прекатализаторы олигомеризации этилена [1] и привлекают большой научный интерес [2, 3], в том числе из-за способности алкилировать толуол полученными олигомерами в тандемном режиме [4]. В рамках данной работы был получен ряд новых комплексов никеля (II) с лигандами производными бис(пиразолил)метана, которые эффективно катализировали олигомеризацию этилена, были способны алкилировать толуол, а также, что наиболее интересно, продуцировали олефины с нечетным количеством атомов углерода.

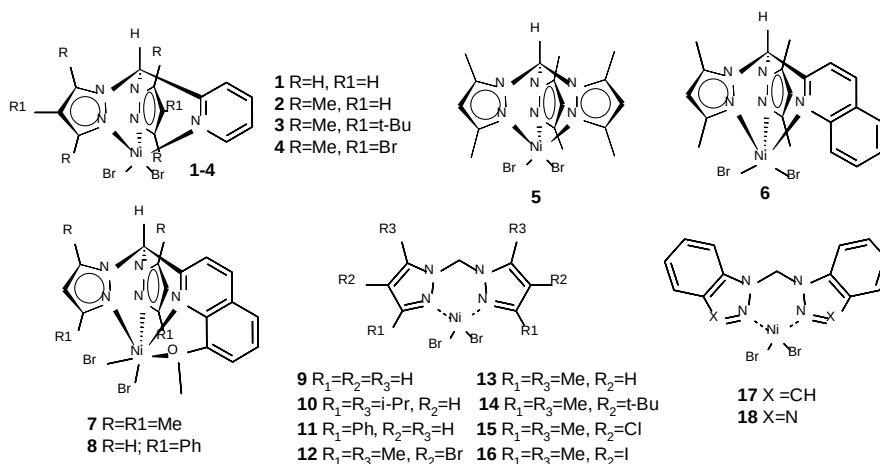


Рис. 1. Структуры комплексов никеля (II), показавших активность в олигомеризации этилена.

Вначале, были получены гетероскорпионатные комплексы никеля (II) **1-6** [5], которые после активации Et_2AlCl или $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ показали умеренные активности (от 55 до 410 кг·моль(Ni)⁻¹·ч⁻¹) в реакции олигомеризации этилена. Использование трифенилфосфина в качестве промотирующей добавки позволило поднять активность до 650 кг·моль(Ni)⁻¹·ч⁻¹, при этом также образуется смесь легких олефинов (C₄-C₈). Однако эти комплексы легко изомеризуются в растворе в более стабильные ионные соединения $[\text{L}_2\text{Ni}]^{+2}[\text{NiBr}_4]^{-2}$ и поэтому быстро деактивируются. Введение в структуру гетероскорпионатного лиганда четвертого донорного атома – кислорода, позволило стабилизировать монолигандные комплексы **7-8**, которые показали очень высокую каталитическую активность (до 12500 кг·моль(Ni)⁻¹·ч⁻¹ в присутствии PPh_3). При этом в ходе реакции помимо олигомеров этилена (C₄-C₂₀) также наблюдалось образование до 5 мол. % олефинов с нечетным количеством атомов углерода (C₇-C₁₉).

Комплексы никеля (II) с NN-бидентатными лигандами **9-18** [6-7] были менее активными, по сравнению с комплексами **7-8** (до 7200 кг·моль(Ni)⁻¹·ч⁻¹ в присутствии PR_3 , R=Cy, Ph и т.д.). Однако, они показали способность эффективно алкилировать толуол полученными олигомерами (до 60 мол. %), а также катализировали образование небольшого количества олефинов с нечетным количеством атомов углерода (до 0,8 мол. %). Более того, реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу в этом случае выступает в качестве идеальной ловушки, позволяющей вывести из сферы реакции и обнаружить легкие олефины с нечетным количеством атомов углерода (C₃, C₅). Наиболее вероятным механизмом образования таких продуктов является реакция β-алкил элиминирования [8], однако пока нельзя исключать и возможность протекания кросс-метатезиса, катализируемого соединениями никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-03-01112 (бис(пиразолил)метановые комплексы) и 18-33-20091 (гетероскорпионатные комплексы).

Литература

1. Keim, W. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, 29 (3), 235–244.
2. Wang, S.; Sun, W.-H.; Redshaw, C. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 717–741.
3. Wang, Z.; Liu, Q.; Solan, G. A.; Sun, W. H. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 350, 68–83.
4. Ojwach, S. O.; Darkwa, J. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9 (9), 2078–2096.
5. Zubkevich, S. V. et al. *Inorganica Chim. Acta* **2017**, 458, 58–67.
6. Zubkevich, S. V. et al. *New J. Chem.* **2020**, 44 (3), 981–993.
7. Zubkevich, S. V. et al. *J. Mol. Struct.* **2020**, 1206, 127692.
8. O'Reilly, M. E.; Dutta, S.; Veige, A. S. **2016**, 116 (14), 8105–8145.

ОКСОКАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ СО НА ЦЕОЛИТАХ ZSM-5

Шилина М.И.¹, Кротова И.Н.¹, Иванин И.А.¹, Удалова О.В.²

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

²ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.

Перспективным подходом для формирования новых типов активных каталитических центров является использование цеолитов в качестве носителей. Отрицательный заряд кристаллической решётки цеолита позволяет стабилизировать в его структуре заряженные оксо-комплексы и катионы переходных металлов в нетипичных степенях окисления. Недавно мы показали, что катализаторы на основе Со-модифицированного цеолита ZSM-5, более активны и стабильны в окислении СО кислородом по сравнению с нанесенным Со₃О₄ [1]. Ключевую роль в адсорбции и окислении СО на таком катализаторе играют оксокатионы кобальта [Со_хО_у]^{п+} (п = 1, 2), содержащие Со(III). В настоящей работе структура и каталитическая активность в реакциях окисления СО изучена для ряда Со/Се модифицированных цеолитов ZSM-5 с различным силикатным модулем (Si/Al=40, 27.5, 15).

Реакции проводили в проточном реакторе при температурах 50-300°C в режимах последовательного повышения и понижения температуры (2-4 цикла) в смесях 1%СО, 1%О₂, 98% Не или (Не + Н₂). Обнаружен синергизм действия Со и Се в биметалл-содержащих катализаторах. Для исследования были выбраны катализаторы с малым содержанием металлов ((Со+Се)/Al>1), чтобы, по возможности, минимизировать образование контактирующих оксидных частиц на поверхности цеолита. Наибольшую активность в окислении СО (в том числе, в присутствии водорода) проявляют катализаторы, в которых мольное соотношение Со : Се близко к 3 : 1 (рис.1).

Строение катализаторов изучено с помощью ПЭМ, СЭМ, УФ-вид.- и РФЭ спектроскопии, а также ИК спектроскопии диффузного отражения адсорбированных тестовых молекул, и исследований *in situ* процессов восстановления под действием СО). По данным физико-химических методов в каналах цеолитов формируются не известные ранее совместные структуры, в

которых кобальт и церий стабилизируются в степенях окисления 3^+ . По всей видимости, они представляют собой смешанные Co/Ce оксокатионные комплексы $[\text{Co}_x\text{CeO}_y]^{n+}$. В ИК ДО спектрах адсорбированного СО их присутствие регистрируется появлением новой полосы колебаний ν_{CO} при 2179 см^{-1} [2]. Показано, что каталитическая активность Co/Ce-ZSM-5 в окислении СО коррелирует с количеством формирующихся в образце смешанных оксокатионов. Уменьшение силикатного модуля цеолита способствует формированию большего количества оксокатионов в каналах цеолита и приводит к большей активности Co и Co/Ce –катализаторов в окислении СО.

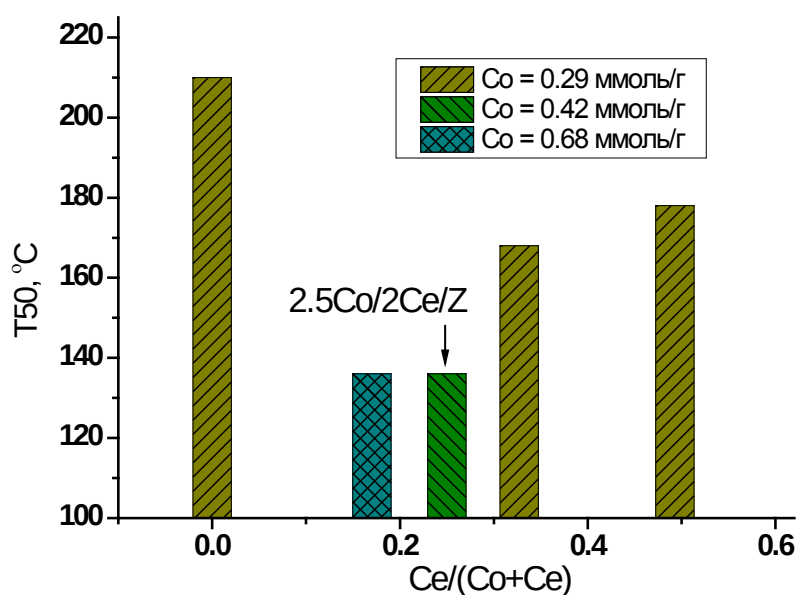


Рис. 1. Температура 50% конверсии СО (T₅₀) в реакции селективного окисления на Co/Ce/ZSM-5 (Si/Al=27.5) в зависимости от мольного соотношения металлов.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ.

Литература

1. M.I. Shilina, T.N. Rostovshchikova, S.A. Nikolaev, O.V. Udalova. *Mater. Chem. Phys.* 2019, **223**, 287.
2. M.I. Shilina, O.V. Udalova, I.N. Krotova, I.A. Ivanin., A.N. Boichenko. *ChemCatChem*. 2020, **12**, 2556.

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ (ХЛОРИДА МАГНИЯ) НА РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭТИЛЕНА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ НА ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Шлома А.В., Микенас Т.Б., Захаров В.А., Мацько М.А.

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.*

E-mail: alex.shloma@mail.ru

Нанесённые катализаторы Циглера-Натта, в частности титан-магниевые катализаторы (ТМК) (TiCl_4 нанесённый на хлорид магния в сочетании с алкилами алюминия) широко используются в мировом производстве полиолефинов, в частности полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). В последние годы данные катализаторы активно внедряются в России. Катализаторы циглеровского типа до сих пор исследуются и усовершенствуются для получения новых марок полимеров с улучшенными свойствами. Таким образом, решение задачи по установлению взаимосвязи между параметрами современных катализаторов Циглера-Натта, (составом, структурой и морфологией) и свойствами (морфологией и молекулярной структурой) получаемых на данных катализаторах полиэтиленов и сополимеров этилена с α -олефинами важна как с фундаментальной, так и практической точки зрения.

Целью данной работы является изучение влияния носителя (хлорида магния) на формирование активных центров катализаторов Циглера-Натта и регулирование молекулярной массы полимеров, получаемых на катализаторах.

Для выполнения данной цели были поставлены следующие задачи:

- приготовление TiCl_3 , массивных и нанесенных Ti-Mg катализаторов полимеризации различного состава;
- исследование предшественника носителя (несольватированного твердого BuMgCl), носителя (MgCl_2) и ТМК физико-химическими методами;
- изучение каталитических свойств полученных катализаторов в полимеризации этилена.

На основании полученных результатов РФА сделан вывод о влиянии способа получения MgCl_2 -содержащего носителя на его структуру и структуру получаемых на его основе ТМК.

Каталитические свойства полученных катализаторов были исследованы в полимеризации этилена с различной концентрацией водорода-регулятора

молекулярной массы полиэтилена, с целью дальнейшей оценки способности катализаторов различного состава в регулировании молекулярной массы ПЭ. В результате сравнительных кинетических исследований катализаторов, содержащих только хлорид титана (микросферического TiCl_3 и $\beta\text{-TiCl}_3$), а также массивного ТМК ($\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{MgCl}_2$) и нанесенного титан-магниевого катализатора ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, 1.7 % масс. Ti) в полимеризации этилена с различной концентрацией водорода установлено: введение хлорида магния в состав катализатора увеличивает его чувствительность к водороду как переносчику полимерной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3)

СПИСОК УЧАСТНИКОВ

Адонин Николай Юрьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
adonin@catalysis.ru

Альперн Вениамин Давыдович

ООО "СИБУР"
Москва

Алябьев Андрей Степанович

ООО "Газпром нефтехим Салават"
Салават
81aas@snos.ru

Анаников Валентин Павлович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва

Антонов Артём Артемович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
antonov@catalysis.ru

Антонова Александра Сергеевна

Российский университет дружбы народов
Москва

Барabanов Артем Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
barabanov@catalysis.ru

Белый Михаил Александрович

ООО РИОС-инжиниринг
Омск
mikhail.belyy@rios.center

Белых Людмила Борисовна

Иркутский государственный университет
Иркутск

Бельская Ольга Борисовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
(Омский филиал)
Омск
obelska@ihcp.ru

Борисова Лилия Александровна

ООО РИОС-инжиниринг
Новосибирск

Бреwnов Пётр Николаевич

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
РАН
Москва
pbrevnov@rambler.ru

Букатов Геннадий Дмитриевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
bukatov@catalysis.ru

Булычев Борис Михайлович

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН
Москва

Буслов Иван Валерьевич

ООО "СИБУР"
Москва
busloviv@sibur.ru

Бухаров Вилсур Рамилович

Иркутский завод полимеров
Иркутск

Бухтияров Валерий Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск

Бухтиярова Галина Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
gab@catalysis.ru

Быков Михаил Валерьевич

Иркутский государственный университет
Иркутск
bykov.chem@gmail.com

Вильмс Алексей Иванович

Иркутский государственный университет
Иркутск

Вовк Евгений Владимирович

Шанхайский технический университет
Шанхай
evovk@shanghaitech.edu.cn

Воскобойников Александр Зельманович

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва
voskoboy@org.chem.msu.ru

Гаврилов Юрий Алексеевич

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
Yurii.gavrilov@yandex.ru

Гагиева Светлана Черменовна

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва

Голиков Михаил Евгеньевич

ООО "Аналитэксперт"
Москва
golikov@analytexpert.ru

Голинский Дмитрий Владимирович

ООО РИОС-инжиниринг
Омск

Горюнов Георгий Павлович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва
goryunov@org.chem.msu.ru

Демидов Михаил Борисович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
demidov@catalysis.ru

Жарков Игорь Владимирович
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка

Заболотнов Александр Сергеевич
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
ruzebaz@gamil.com

Захаров Владимир Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
zva@catalysis.ru

Заяц Татьяна Анатольевна
Иркутский государственный университет
Иркутск

Зибарева Инна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
zibareva@catalysis.ru

Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич
Ташкентский химико-технологический институт
Ташкент

Иванов Андрей Викторович
Иркутский Институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН
Иркутск

Иртегов Юрий Александрович
ООО "НИОСТ"
Томск
irtegovyua@niost.sibur.ru

Каплин Игорь Юрьевич
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва
kaplinigormsu@gmail.com

Караев Керим Искендерович
ООО "Аналитэксперт"
Москва
karaev@analytexpert.ru

Карпова Татьяна Равильевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
(Омский филиал)
Омск
ktr@ihcp.ru

Кириухин Александр Михайлович
ООО "Газпром нефтехим Салават"
Салават
28kam@snos.ru

Клюса Марина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск

Княжева Ольга Алексеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
(Омский филиал)
Омск
knyazheva@ihcp.ru

Ковеза Владислав Анатольевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
(Омский филиал)
Омск
kovezavlad@ihcp.ru

Колосов Николай Александрович
ПАО "СИБУР"
Москва
kolosovna@sibur.ru

Костомарова Оксана Дмитриевна
ООО "НИОСТ"
Томск
kostomaroaod@niost.sibur.ru

Кувардина Евгения Вячеславовна
Иркутская нефтяная компания
Иркутск

Кузнецов Борис Николаевич
Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск
bnk@icct.ru

Кулябин Павел Сергеевич
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва
kulyabin@org.chem.msu.ru

Кумандин Павел Алексеевич
Российский университет дружбы народов
Москва

Купчинский Александр Борисович
Байкальский музей Иркутского научного центра
СО РАН
Иркутск

Курохтина Анна Аркадьевна
Иркутский государственный университет
Иркутск
anna_arkadyevna@mail.ru

Лавренов Александр Валентинович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
(Омский филиал)
Омск
a_ngel_n@mail.ru

Лалаян Светлана Семёновна

Институт химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН

Москва

lalayansvetlana@yandex.ru

Ларина Елизавета Владимировна

Иркутский государственный университет

Иркутск

tendu90@mail.ru

Леонтьева Наталья Николаевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

(Омский филиал)

Омск

n_n_leonteva@list.ru

Лисичкин Георгий Васильевич

Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Москва

lisich@petrol.chem.msu.ru

Лихолобов Владимир Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск

likholobov47@mail.ru

Локтева Екатерина Сергеевна

Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Москва

les@kge.msu.ru

Лопаткин Сергей Валерьевич

АО "СКТБ "Катализатор"

Новосибирск

Любезнова Гульнара Миннахатовна

Иркутский завод полимеров

Иркутск

Люлин Сергей Владимирович

Российская академия наук

Москва

Максимов Антон Львович

Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН

Москва

max@ips.ac.ru

Мамонтов Григорий Владимирович

Томский государственный университет

Томск

GrigoriyMamontov@mail.ru

Марянина Елена Владимировна

ПАО "Казаньоргсинтез"

Казань

maryanina@kos.ru

Маслов Дмитрий Кириллович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск

maslovdk@catalysis.ru

Мацько Михаил Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск

Matsko@catalysis.ru

Мелкумов Григорий Александрович

Иркутский государственный университет

Иркутск

Микенас Татьяна Борисовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск

mikenas@catalysis.ru

Миленькая Елена Алексеевна

Иркутский государственный университет

Иркутск

Моринов Владимир Сергеевич

ООО "СИБУР"

Москва

morinovvs@sibur.ru

Мункуев Игорь Владимирович

Иркутская нефтяная компания

Иркутск

Мясникова Любовь Петровна

Физико-технический Институт им. А.Ф. Иоффе

Санкт-Петербург

liu2000@mail.ru

Нифантьев Илья Эдуардович

Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН

Москва

inif@org.chem.msu.ru

Новокшенова Людмила Александровна

Институт химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН

Москва

lnov@chph.ras.ru

Носков Александр Степанович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск

noskov@catalysis.ru

Панченко Валентина Николаевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск

panchenko@catalysis.ru

Паренаго Олег Павлович

Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН

Москва

parenago@ips.as.ru

Парманов Аскар Басимович

Национальный университет Узбекистан

Ташкент

Пахомова Марина Владимировна

Иркутский государственный университет

Иркутск

m-belova@bk.ru

Пленкин Виктор Викторович
Иркутская нефтяная компания
Иркутск

Плюснина Анастасия Владимировна
ЦЗЛ ООО «ЗапСибНефтехим»
Иркутск
plyusninaav@tobolsk.sibur.ru

Пыренкова Марина Александровна
ПАО "Казаньоргсинтез"
Казань
pyrenkova@kos.ru

Рамжуа Ив
ООО "СИБУР"
Москва

Ришина Лаура Абрамовна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
rishina@yandex.ru

Ростовщикова Татьяна Николаевна
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва
t.rost50@mail.ru

Русинек Ольга Тимофеевна
Байкальский музей Иркутского научного центра
СО РАН
Иркутск

Сергеев Сергей Андреевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
sergeev.s.a.50@mail.ru

Саванович Татьяна Андреевна
Иркутский государственный университет
Иркутск

Салахов Ильдар Ильгизович
ПАО "Нижнекамскнефтехим"
Нижнекамск
i.i.salahov@gmail.com

Самарова Кристина Андреевна
ООО "НИОСТ"
Москва
SamarovaKA@niost.sibur.ru

Саратовских Станислав Львович
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка
ssl@cat.icp.ac.ru

Седов Игорь Владимирович
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка
isedov@icp.ac.ru

Семиколенова Нина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
nvsemiko@catalysis.ru

Сен Анатолий Челсуевич
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск

Скрипов Никита Игоревич
Иркутский государственный университет
Иркутск

Старцев Анатолий Николаевич
АО "Энергия глубин"
Москва, Новосибирск
anatolii.startsev@gmail.com

Старцева Людмила Яковлевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
star@catalysis.ru

Старчак Елена Евгеньевна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
star2004i341@rambler.ru

Степанова Людмила Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
(Омский филиал)
Омск
Lchem@yandex.ru

Стеренчук Татьяна Петровна
Иркутский государственный университет
Иркутск
tsterenchuk@gmail.com

Суслов Дмитрий Сергеевич
Иркутский государственный университет
Иркутск
suslov@chem.isu.ru

Талзи Евгений Павлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
talsi@catalysis.ru

Таран Оксана Павловна
Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск

Тарханова Ирина Геннадиевна
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва
itar_msu@mail.ru

Титова Юлия Юрьевна
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
СО РАН
Иркутск
ytitova60@gmail.com

Тускаев Владислав Алиханович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва

Тутов Сергей Владимирович
ПАО "СИБУР"
Москва

Тютрин Евгений Геннадьевич
Иркутский завод полимеров
Иркутск

Уборский Дмитрий Вадимович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва
uborsky@yandex.ru

Файнгольд Евгений Ефимович
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка
fevgeny@mail.ru

Филиппова Софья Сергеевна
Иркутский государственный университет
Иркутск

Флид Виталий Рафаилович
РТУ МИРЭА (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)
Москва
vitaly-flid@yandex.ru

Хабибулин Шамиль Александрович
ООО "НИОСТ"
Томск
khabibulinsha@niost.sibur.ru

Чернов Андрей Петрович
Иркутский завод полимеров
Иркутск

Чупилина Надежда Александровна
ООО "Аналитэксперт"
Москва
chupilina@analytexpert.ru

Шатохин Станислав Владимирович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва

Шилина Марина Ильинична
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Москва
shilina_m@mail.ru

Шишкина Руфина Саматовна
ЦЗЛ ООО «ЗапСибНефтехим»
Иркутск
shishkinars@tobolsk.sibur.ru

Шлома Александр Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск
alex.shloma@mail.ru

Шмидт Александр Федорович
Иркутский государственный университет
Иркутск
aschmidt@chem.isu.ru

Шмидт Фёдор Карлович
Иркутский государственный университет
Иркутск

Шпак Алексей Витальевич
ООО "Аналитэксперт"
Москва
shpak@analytexpert.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
Бухтияров В.И., Соболев В.И. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ БАЗОВЫХ МОНОМЕРОВ C ₂ -C ₄ : СРАВНЕНИЕ МАРШРУТОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ	6
Анаников В.П. ДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ: ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ГОМОГЕННЫМИ И ЗАКРЕПЛЕННЫМИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ	7
Максимов А.Л. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ И НАНОЧАСТИЦЫ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПОЛИМЕРНЫХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ.....	8
Захаров В.А. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СОСТАВЕ И ФУНКЦИОНИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НАНЕСЕННЫХ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ	9
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ	10
Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Видяева Е.В., Лагода Н.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ, СКОРОСТЬ-ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ, ОБРАТИМЫХ И КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ СТАДИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ. ОТ АНАЛИЗА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ К АНАЛИЗ	11
Локтева Е.С. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ХЛОРИРОВАННЫХ МИКРОЭКОТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	13
Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Булчевский Е.А. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ	15
Кузнецов Б.Н. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ	17
Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К. НАНЕСЕННЫЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ	19
Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Курмаев Д.А., Булычев Б.М. «MAO-FREE CATALYTIC POST-METALLOCENE SYSTEMS» ОЛИГО-, СО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ – АКТИВАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ 4 ГРУППЫ ЧЕРЕЗ САМОИММОБИЛИЗАЦИЮ НА ХЛОРИД МАГНИЯ	20
Микенас Т.Б., Захаров В.А., Мацько М.А., Никитин В.Е. ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА И СВЯЗЬ ЭТИХ ХАРАКТЕРИСТИК С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА.....	22
Ивченко П.В., Нифантьев И.Э. МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ: ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ	24

Талзи Е.П. , Сошников И.Е., Семиколенова Н.В., Брыляков К.П., Антонов А.А., Sun W.H. «СОЕДИНЕНИЯ Ni(I) и Ni(II) В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С α -ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ»	26
Мацько М.А. , Семиколенова Н.В., Сошников И.Е., Захаров В.А., Шундрин И.К. ПОЛУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ И НАНЕСЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ НИКЕЛЯ.....	28
Сергеев С.А. , Букатов Г.Д., Чумаченко Н.Н., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А. НАНЕСЕННЫЕ ТИТАНМАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧАЕМЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ: ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ, СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ	30
Новокшонов Л.А. СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ	32
Кулябин П.С. , Измер В.В., Горюнов Г.П., Шариков М.И., Уборский Д.В., Воскобойников А.З. МУЛЬТИЗАМЕЩЁННЫЕ C2-СИММЕТРИЧНЫЕ АНСА-ЦИРКОНОЦЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОТНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ: ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА СООТВЕТСТВУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	33
Горюнов Г.П., Шариков М.И., Яшин А.Н., Кулябин П.С., Уборский Д.В. , Воскобойников А.З. ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНЫ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ: ОТ МОДИФИКАЦИИ РЕАКЦИОНОСПОСОБНЫХ ЛИГАНДОВ К КАТАЛИЗАТОРАМ С ИСКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ВЫСОКИМ ТЕМПЕРАТУРАМ.....	35
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	37
Адонин Н.Ю. , Шабалин А.Ю., Фурсов Е.А. ФТОРИРОВАННЫЕ ФЕНОКСИ-ИМИННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА	38
Алябьев А.С. , Федорова З.Д., Кирюхин А.М., Мунасыпов Д.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ ООО «ГАЗПРОМ НЕФТЕХИМ САЛАВАТ»	40
Антонов А.А. , Семиколенова Н.В., Сошников И.Е. Талзи Е.П., Брыляков К.П. ГОМОГЕННЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДИМЕРИЗАЦИИ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) С ИМИНОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ	42
Антонова А.С. , Кумандин П.А., Винокурова М.А., Зубков Ф.И. ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА С КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗЬЮ $N \rightarrow Ru$ В ШЕСТИЧЛЕННОМ ЦИКЛЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ	44
Бабушкин Д.Е. , Панченко В.Н., Bercaw J.E., Brintzinger H.-H. ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1 В СИСТЕМЕ $[(SBIZr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]$	46

Барабанов А.А. , Верейкина В.В., Мацько М.А., Захаров В.А. ТИТАН-МАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЧИСЛО И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬЮ	48
Бельская О.Б. , Лихолобов В.А. ЗАКРЕПЛЕНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) В СТРУКТУРЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ Pd/MgAlO _x КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ	50
Бревнов П.Н. , Гаврилов Ю.А., Лашманов Н.Н., Жучков В.И., Крашенинников В.Г. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РЕАКТОРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ.....	52
Букатов Г.Д. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА: НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ.....	54
Буслов И.В. PRO_СИБУР ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ В ОЛЕФИНЫ.....	56
Быков М.В. , Суслов Д.С., Абрамов З.Д., Пахомова М.В. ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ 1,3-БУТАДИЕНА С МЕТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ	57
Vovk E.I. , Zhou X., Yang Y. ON THE NATURE OF OXYGEN SPECIES IN OXIDATIVE COUPLING OF METHANE ON La ₂ O ₃	59
Вовк Е.И. , Zhou X., Yang Y. КИСЛОРОДНЫЕ ЦЕНТРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ЛАНТАНА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА	60
Кулябин П.С., Горюнов Г.П., Шариков М.И., Самсонов О.В., Измер В.В., Уборский Д.В., Воскобойников А.З. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА ОСНОВЕ АНСА-ЦИРКОНОЦЕНОВ: ОТ МЕТОДА ПОЛНОГО ПЕРЕБОРА К РАЦИОНАЛЬНОМУ ДИЗАЙНУ СТРУКТУРЫ.....	61
Гаврилов Ю.А. , Плетнева И.В., Нефедов С.Е. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВЫСШИХ ТИОЛОВ КИСЛОРОДОМ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ	63
Гагиева С.Ч. , Тускаев В.А., Буяновская А.Г., Магомедов К.Ф., Булычев Б.М. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ВЫСШИМИ α-ОЛЕФИНАМИ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ (4R, 5R) 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-4,5-БИС-(3,5-ДИ(ТРИФТОР-МЕТИЛ)ФЕНИЛ- ДИМЕТАНОЛЯТО) ТИТАН(IV)ДИХЛОРИД / АОС	65
Ечевская Л.Г. , Мацько М.А., Захаров В.А. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ НА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	67

Заболотнов А.С. , Новокшонова Л.А. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА КОМПЛЕКС ИЗНОСОСТОЙКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ <i>IN SITU</i>	68
Зибарева И.В. , Альперин Б.Л., Ведягин А.А. ТВОРЧЕСКОЕ НАСЛЕДИЕ ПРОФЕССОРА Ю. И. ЕРМАКОВА: БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	70
Зиядуллаев О.Э. , Абдурахманова С.С., Тиркашева С.И., Отамухамедова Г.К., Буриев Ф.Х. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЙ ЭТИНИЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ АЛЬДЕГИДОВ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4/PhMe$	72
Жарков И.В. , Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Бравая Н.М., Шилов Г.В. ДИМЕРНЫЕ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫЕ АРИЛОКСИДЫ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ	74
Зубкевич С.В. , Тускаев В.А., Гагиева С.Ч., Булычев Б.М. ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ С НЕЧЕТНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ХОДЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ (II)	76
Иванькова Е.М. , Мясникова Л.П., Мариненко Е., Примаченко О.Н., Марихин В.А., Глазунова В., Бурховецкий В.В., Дроботько В.Ф. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВМПЭ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ И ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	78
Каплин И.Ю. , Тихонов А.В., Маслаков К.И., Локтева Е.С. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ $Ce:Si$ И $Zr:Si$ И МОДИФИКАЦИИ МЕДЬЮ НА СВОЙСТВА $Ce-Si$ И $Zr-Si$ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ CO В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА.....	80
Карпова Т.Р. , Булучевский Е.А., Лавренов А.В. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА В ПРОПИЛЕН.....	82
Кирюхин А.М. , Мунасыпов Д.Н., Алябьев А.С. ОСОБЕННОСТИ РЕЖИМА СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	83
Бакланова О.Н., Княжева О.А. , Леонтьева Н.Н., Лавренов А.В. УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА	85
Ковеза В.А. , Булучевский Е.А., Лавренов А.В. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ЭТАНОЛА В ЭТИЛЕН НА АНИОН- МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ	87
Кумандин П.А. , Антонова А.С., Васильев К.А., Полянский К.Б., Зубков Ф.И. S-ХЕЛАТНЫЕ РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА: ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ, УСТОЙЧИВОСТИ И ГРАНИЦ ПРИМЕНИМОСТИ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ МЕТАТЕЗИСА АЛКЕНОВ	89

Курохтина А.А. , Ларина Е.В., Видяева Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. СВИДЕТЕЛЬСТВА БЫСТРОЙ АКТИВАЦИИ АРИЛХЛОРИДОВ В СТАДИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ПАЛЛАДИЮ В УСЛОВИЯХ «БЕЗЛИГАНДНОГО» КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ.....	91
Лавренов А.В. , Карпова Т.Р., Булучевский Е.А. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ	93
Ларина Е.В. , Курохтина А.А., Видяева Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ В СИСТЕМЕ АРИЛИОДИД – ДИАРИЛАЦЕТИЛЕН – АРИЛБОРНАЯ КИСЛОТА В «БЕЗЛИГАНДНЫХ» КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	95
Леонтьева Н.Н. , Степанова Л.Н., Черепанова С.В., Лавренов А.В., Дроздов В.А., Бельская О.Б., НАНЕСЁННЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА. ОТ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ К ВЫХОДУ ПРОПИЛЕНА.....	97
Лисичкин Г.В. ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ.....	99
Лопаткин С.В. ГРУППА КОМПАНИЙ СКТБ «КАТАЛИЗАТОР» – 50 ЛЕТНИЙ ОПЫТ В РАЗРАБОТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	101
Мамонтов Г.В. , Вышегородцева Е.В., Савельева А.С., Зубков А.В., Мазов И.Н., Князев А.С. СИЛИКАГЕЛЬ – СОРБЕНТ И НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	103
Маслов Д.К. , Букатов Г.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И АКТИВНОСТИ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА	105
Моринов В.С. PRO_СИБУР ЧТО ТАКОЕ КОРПОРАТИВНАЯ НАУКА И КАК ПОСТРОИТЬ НАУЧНУЮ КАРЬЕРУ В ПРОМЫШЛЕННОЙ КОМПАНИИ?.....	107
Мясникова Л.П. , Байдакова М.В., Дороватовский П.В., Иванькова Е.М., Мариненко Е.А., Примаченко О.Н., Марихин В.А., Светогоров Р.Д., Яговкина М.А. ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА РАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	108
Панченко В.Н. , Захаров В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ВНУТРЕННИХ ДОНОРОВ В ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИКСДО	110
Паренаго О.П. , Брагина Г.О., Лажко А.Э. ПУТИ СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД	112
Парманов А.Б. , Нурманов С.Э., Турсунов Ш.Ш., Зиядуллаев М.Э., Ибрагимов Т.Э. НОВЫЕ ПОДХОДЫ СИНТЕЗУ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.....	114

Пахомова М.В. , Абрамов З.Д., Быков М.В., Суслов Д.С., КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА	116
Пыренкова М.А. , Марянина Е.В., Бобров Б.Н, Сафаров Р.А. УПРАВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПРОИЗВОДИМОГО В ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ» НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	118
Ramjoie Eves SIBUR: SHAPING THE FUTURE OF POLYOLEFINS GLOBALLY	119
Рамжуа И. , Тутов С.В. СИБУР: ФОРМИРУЯ БУДУЩЕЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ В МИРЕ	120
Ришина Л.А. , Kissin Y.V., Лалаян С.С., Гагиева С.Ч. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И НОВОГО СОКАТАЛИЗАТОРА.....	121
Ростовщикова Т.Н. , Шилина М.И., Кротова И.Н., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ Co-ZSM-5 И НАНОЧАСТИЦ Pt В ОКИСЛЕНИИ CO И CH ₄	123
Салахов И.И. , Батыршин А.З., Букатов Г.Д., Мацько М.А., Сахабутдинов А.Г. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В ЖИДКОМ МОНОМЕРЕ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	125
Самарова К.А. , Колосов Н.А., Альперн В.Д. ОСОБЕННОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА- НАТТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КОМПАНИИ СИБУР	127
Саратовских С.Л. , Панин А.Н., Бабкина О.Н., Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Жарков И.В., Кондрашов С.В., Пыхтин А.А. ЭЛАСТОМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ И ЭТИЛЕН-ГЕКСЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И НАНОВОЛОКОН γ -Al ₂ O ₃ (NAFEN™)	129
Седов И.В. , Чуканова О.М. СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ ИЛИ ПОЛИКАРБОНАТОВ ИЗ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ЭПОКСИДОВ	131
Семиколенова Н.В. , Панченко В.Н., Паукштис Е.А., Мацько М.А., Захаров В.А. НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БИС (ИМИНО) ПИРИДИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС Fe(II) НА СИЛИКАГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ: ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ НА СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРА, ЕГО АКТИВНОСТЬ И ФАКТОРОВ, ПОЗВОЛЯЮЩИХ РЕГУЛИРОВАТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРА.....	133
Старцев А.Н. СЕРОВОДОРОД КАК ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ГАЗООБРАЗНОЙ СЕРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ.....	135
Старчак Е.Е. , Ушакова Т.М., Гостев С.С., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г., Новокшонова Л.А. ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ: СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА.....	137

Степанова Л.Н. , Бельская О.Б., Лихолобов В.А. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К МОДИФИЦИРОВАНИЮ ПЛАТИНЫ В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ MgAl-СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ	139
Белых Л.Б, Стеренчук Т.П. , Скрипов Н.И., Корнаухова Т.А., Миленькая Е.А., Шмидт Ф.К. ПРИЧИНЫ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОРА НА СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА АНТРАХИНОВЫМ СПОСОБОМ	141
Суслов Д.С. , Быков М.В., Пахомова М.В., Абрамов З.Д. КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ N-, O-, P- ИЛИ S-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В ДИ-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	143
Таран О.П. , Громов Н.В., Медведева Т.Б., Тимофеева М.Н., Пармон В.Н. ГОМОГЕННЫЕ, ТВЕРДЫЕ И ЗАКРЕПЛЕННЫЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	145
Тарновская О.Д. МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА: ПРЕИМУЩЕСТВА, ОСОБЕННОСТИ, ПЕРСПЕКТИВЫ	147
Тарханова И.Г. , Буряк А.К., Брыжин А.А., Горбунов В.С. ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ОКИСЛЕНИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА.....	149
Титова Ю.Ю. , Конькова Т.В., Сухов Б.Г., Шмидт Ф.К. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ.....	150
Гагиева С.Ч., Тускаев В.А. , Курмаев Д.А., Бузин М.И., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Булычев Б.М. НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА(+4) С ДИОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ - КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА.....	152
Файнгольд Е.Е. , Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Жарков И.В., Гарифуллин Н.О., Шилов Г.В., Бравая Н.М. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕН/ПРОПИЛЕН/5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕН НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛОЦЕН/(2,6- ^t Bu ₂ PhO-)Al ⁱ Bu ₂	154
Файнгольд Е.Е. , Бравая Н.М., Бадамшина Э.Р., Сангинов Е.А. ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ.....	156
Флид В.Р. , Шамсиев Р.С., Дураков С.А. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	157
Шатохин С.С. , Зубкевич С.В., Тускаев В.А., Гагиева С.Ч., Булычев Б.М. ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ С НЕЧЕТНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ХОДЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ (II).....	159

Шилина М.И. , Кротова И.Н., Иванов И.А., Удалова О.В. ОКСОКАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ СО НА ЦЕОЛИТАХ ZSM-5.....	161
Шлома А.В. , Микенас Т.Б., Захаров В.А., Мацько М.А. ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ (ХЛОРИДА МАГНИЯ) НА РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭТИЛЕНА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ НА ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА.....	163
СПИСОК УЧАСТНИКОВ	165
СОДЕРЖАНИЕ	170

Научное издание

**«Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для
процессов полимеризации и нефтехимии»**

**VI Семинара, посвященного памяти
профессора Юрия Ивановича Ермакова**

Сборник тезисов докладов

Под редакцией: член-корр. РАН, д.х.н. В.А. Лихолобова, д.х.н. В.А. Захарова,
к.х.н. М.А. Мацько

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке,
ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составитель: М.А. Ключа

Компьютерная обработка: Н.Ф. Потеряева, А.А. Спиридонов

Издатель

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>
E-mail: bic@catalysis.ru Тел.: +7 383 330 67 71

Электронная версия

Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел.: +7 383 326 97 15
Объем: 12 МБ. Подписано к размещению: 18.06.2021
Адрес размещения:

<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2021/Abstracts-Ermakov-2021.pdf>

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-36-7



СИБУР — КРУПНЕЙШАЯ ЧАСТНАЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ РОССИИ

- ✓ **23 000** сотрудников
- ✓ Полностью **покрывает потребности страны** в производстве полиолефинов.
- ✓ Входит в **ТОП-10 Лучших работодателей России** по версии рейтингов HeadHunter (6 место) и Forbes (4 место) в 2020 году.

Ежегодно мы увеличиваем мощности производств и развиваем марочный ассортимент.

У компании **5 собственных R&D центров** и более 1 млрд. рублей на развитие НИОКР. Мы соблюдаем принципы устойчивого развития и разработали собственную корпоративную стратегию до 2025 года.



МЫ СОЗДАЕМ НОВОЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА, ЧТОБЫ:

1

РАЗВИВАТЬ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗА:

- ✓ Тестировать и внедрять лучшие мировые катализаторы на полиолефиновые производства ООО «Запсибнефтехим»
- ✚ В перспективе, разрабатывать собственные катализаторы
- ▢ Масштабировать и совершенствовать технологии синтеза катализаторов



2

УМЕЛО УПРАВЛЯТЬ РЕСУРСАМИ

- ▲ Оптимизировать катализ с целью повышения операционной эффективности
- ▒ Совершенствовать аналитику и скоростные лабораторные установки синтеза и тестирования катализаторов

3

РАЗВИВАТЬ БИЗНЕС:

- ★ Повышать производительность и качество полимеров, внедряя собственные научные разработки
- ⚗ Создавать инновационные полимеры с уникальными свойствами





My personal mission is to take SIBUR to the next level in its ability to provide novel solutions to our customers and achieve even greater innovation power. To support the latter, we're busy creating a whole new R&D center close to our most important city, in Tobolsk with state of the art technology.

If you're looking for a new challenge, if the world is not enough for you, then SIBUR is the place to be for you to pursue your career, have fun and achieve great business results. We need people that can reinforce our team by contributing their own experience to make this sum even greater than its individual parts.

Yves Ramjoie, Head of Polyolefin Technology and Innovation Department





МЫ РАДЫ ПРИГЛАСИТЬ В КОМАНДУ:

- **Магистров и аспирантов** со свободным английским языком и профилем органическая химия, полиолефиновый катализ, синтез высокомолекулярных соединений
- **Российских и международных ученых**
- **Разработчиков** катализаторов полимеризации олефинов
- **Сотрудников российских и зарубежных институтов** и независимых R&D, имеющих опыт в разработках полиолефиновых катализаторов и технологий или экспертов из смежных областей катализа
- **Инженеров — технологов**, изучающих процессы полимеризации или имеющих опыт работы на полиолефиновых производствах



Хотите
больше
узнать
о проекте?



polyhub.ru

Реолгрейд | Лучшие решения сервис для вашей лаборатории

*Поставка и обслуживание аналитического оборудования
ведущих зарубежных производителей*



Agilent

Авторизованный
дистрибьютор

- Элементный анализ
- Молекулярная спектроскопия
- Газовая хроматография
- Жидкостная хроматография
- Масс-спектрометрия



**BECKMAN
COULTER**

Life Sciences

- Центрифугирование
- Проточная цитометрия
- Лабораторная автоматизация
- Сортировка клеток
- Счетчики и анализаторы частиц

RENISHAW 
apply innovation™

- Конфокальная рамановская
спектроскопия



FRONTIER LAB

- Оборудование для пиролитической
хроматографии



Наукоград Кольцово

reolgrade.ru

Тел. (383) 347-44-54, 347-67-75, reolgrade@reolgrade.ru



От научной идеи
до практической реализации



СКТБ «КАТАЛИЗАТОР» — одна из крупнейших
российских компаний-разработчиков и производителей
катализаторов, носителей и адсорбентов



ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО
КАТАЛИЗАТОРОВ



КОМПЛЕКСНЫЙ ИНЖИНИРИНГ



РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
СОРБЕНТОВ И НОСИТЕЛЕЙ

Россия, г. Новосибирск, ул. Тихая, 1
+7 (383) 363-69-09, info@katcom.ru
www.katcom.ru



700

продуктовых
стартапов

Deep Tech
направления:

- робототехника
- промышленные лазеры
- искусственные алмазы
- микроэлектроника
- фотоника и оптоэлектроника
- биотех
- композитные материалы
- гибкая электроника
- аддитивное производство
- медтехника
- БПЛА
- ветроэнергетика
- интернет вещей

ИНФРАСТРУКТУРНЫЕ
ПРОЕКТЫ

50

контрактных
бизнесов

ЗАХОДИТ
УЧЁНЫЙ
В БАР

Научно-популярное
youtube-шоу

ПОПУЛЯРИЗАЦИЯ
ИННОВАЦИЙ

SCIENCE BAR
HOPPING

просветительский
фестиваль
на городских
площадках,
рассылки
и подкасты



SCIENCE
CLUB

научное сообщество
популяризаторов



ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ПРОГРАММ

Группа РОСНАНО

НОРМАТИВНОЕ
ОБЕСПЕЧЕНИЕ

270

национальных
стандартов

ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ
ПРОЕКТЫ

75

профстандартов
по перспективным
инженерным
профессиям

1000

школ «Школьной
лиги РОСНАНО»

Образовательные
платформы
«НАНОГРАД»
и «СТЭМФОРД»

Акселератор
«ТЕХНОЛИДЕРЫ
БУДУЩЕГО»



217

образовательных
программ для
высокотехнологичного
бизнеса

>700

разрешений
и сертификатов
на высокотехнологичную
продукцию

9

региональных
центров
нормативно-
технической
поддержки
инноваций

Совершенствование законо-
дательства
в сфере
инновационной
деятельности

>300

компаний
получили
поддержку



О нас

На протяжении почти 30 лет компания Polymer Char занимается разработкой инновационного оборудования для анализа полиолефинов. Обширный портфель из 15 приборов, линейка аксессуаров, детекторов и комплексная программная платформа делают Polymer Char наиболее полным партнером для определения характеристик полиолефинов.



Мы также предлагаем обучение, консультации и аналитические услуги по всем нашим методам разделения.

Базируясь в Валенсии (Испания), мы присутствуем во всем мире с приборами, установленными во всех ведущих нефтехимических компаниях, переработчиках полимеров и исследовательских институтах в более чем 25 странах.

Мероприятия

Международная конференция по характеристике полиолефинов

Единственная конференция, посвященная исключительно характеристике полиолефинов, включающая краткий курс по методам анализа полиолефинов, проводимый ведущими экспертами отрасли.

Краткий курс: 22 мая 2022 г.
Конференция: 23-25 мая, 2022
Валенсия, Испания

Users Training Meeting

Этот ежегодный курс знакомит клиентов с основными методами характеристики и с эффективной эксплуатацией аппаратного и программного обеспечения приборов.

26-27 мая, 2022
Валенсия, Испания



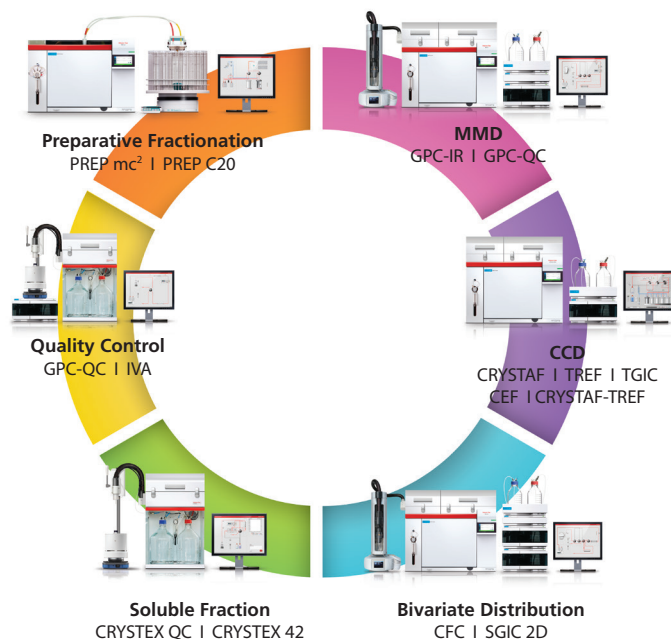
UTM
Users Training Meeting

Эксперты в области анализа полиолефинов

- АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
- АНАЛИТИЧЕСКИЕ УСЛУГИ
- ЛАБОРАТОРНЫЕ АКСЕССУАРЫ
- ОБУЧЕНИЕ И КОНСУЛЬТАЦИИ



ПОЛНОСТЬЮ АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



Портфель приборов Polymer Char состоит из шести категорий:

- » **Molar Mass Distribution / Молекулярно-массовое распределение (MMD)**, приборы GPC-IR и GPC-QC специально разработаны для анализа полиолефинов при высокой температуре, оснащены лучшими детекторами для полиолефинов и обладают продуманной конструкцией, которая автоматизирует весь процесс.
- » **Chemical Composition Distribution / Распределение химического состава (CCD)** – это наиболее эффективное распределение для сложных полиолефинов, таких как LLDPE или многореакторные смолы.
- » **Bivariate Distribution / Двумерное распределение (GPC x CCD)**, наиболее полный метод анализа, поскольку он позволяет исследовать взаимозависимость между MMD и CCD и получить 3D график зависимости для полиолефинов.
- » **Soluble Fraction / Растворимая фракция**, полностью автоматизированная и высокоточная альтернатива традиционному измерению растворимости в ксилоле образцов полипропилена.
- » **Quality Control / Контроль качества** – приборы для быстрого и автоматизированного анализа распределения молярной массы (GPC / SEC) и характеристической вязкости на заводах по производству полиолефинов.
- » **Preparative Fractionation / Препаративное фракционирование** служит для разделения компонентов полимеров на физические фракции в соответствии с составом или молярной массой для последующего анализа, в том числе с помощью методов ГПХ, CRYSTAF или ЯМР.

АКСЕССУАРЫ ДЛЯ ЛАБОРАТОРИИ

LabAID – это эксклюзивная линия аксессуаров, созданная для облегчения рутинных и трудоемких операций в лаборатории. Эти полезные инструменты улучшают качество рутинных задач и обеспечивают более эффективный и безопасный рабочий процесс.

Например, **система внешней фильтрации (EFS)**, которая удаляет сажу и другие мелкие частицы из образцов, оставляя их полностью чистыми перед анализом. Еще один – **тележка для обработки растворителей (SHT)**, предназначенная для транспортировки и трансфера больших объемов растворителей и не требующая ручной работы с растворителями.

LabAID
by Polymer Char

АНАЛИТИЧЕСКИЕ УСЛУГИ И КОНСУЛЬТАЦИИ

Лаборатория Polymer Char является мировым лидером в области определения характеристик полиолефинов, фракционирования и консультационных услуг. Лаборатории по исследованию полиолефинов по всему миру пользуются услугами Polymer Char и обширным опытом в области полиолефинов.

Инфракрасные детекторы IR5 и IR6 компании Polymer Char, разработанные специально для полиолефинов, используются в качестве детекторов концентрации и состава во всех аналитических методах. В некоторых методах также доступны другие детекторы, такие, как вискозиметр или детектор светорассеивания.

Все методы Polymer Char доступны в качестве аналитических услуг, а процессы нашей лаборатории оптимизированы, чтобы обеспечить получение результатов высочайшего качества менее чем за неделю с момента поступления образца для большинства методов. В результате Polymer Char является полным, быстрым и надежным партнером для ваших аналитических потребностей в характеристике полиолефинов.





VI Семинар памяти профессора Юрия Ивановича Ермакова

28 июня-02 июля 2021 года

пос. Листвянка,
Иркутская область
Россия



Воспоминания
Юрия Ивановича
Ермакова

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



Посвящается памяти крупного специалиста в области катализа,
физической химии и химической технологии, доктора химических наук, профессора
Юрия Ивановича ЕРМАКОВА
(1935-1986)

Подготовлено в связи с 85-летием со дня его рождения

Краткая биография. Отчий дом. Научная школа. Вклад в науку. Воспоминания:



Из воспоминаний самых близких ...



Фотоальбом

Важные даты жизни и деятельности

Посвящение в стихах ...



Видео

Послесловие

Мемориальные семинары: 2021 2015 2010 2005 2000



Сведения
об авторах

Содержание

© ИК СО РАН
2021