

УДК 542.973:975:546.745:542.91:547.31

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НАНЕСЕНИЕМ КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОКСИДНЫЕ ПОДЛОЖКИ**Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков,
Н.М. Микова, Л.В. Наймушина***

Получены сведения о состоянии и термических превращениях нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 , MgO карбонильных кластеров Fe , Os , FeCo и FeRh . Обнаружены уникальные каталитические свойства поверхностных наноразмерных металлических частиц в реакциях синтеза углеводородов из CO и H_2 и гидроформилирования пропилена.

Значительные успехи в синтезе карбонильных кластеров, в том числе гетерополиядерных [1, 2], существенно расширили возможности их использования для приготовления нанокатализаторов.

В данной работе приведены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств наночастиц, образующихся при термических превращениях карбонильных кластеров, нанесенных на поверхность оксидных подложек. Изучен генезис нанесенных на поверхности SiO_2 , Al_2O_3 , MgO моно- и биметаллических Fe , Os , FeCo , FeRh карбонильных кластеров при нагреве в различных газовых средах (Ar , H_2 , $\text{CO} + \text{H}_2$), а также исследовано состояние нанесенных металлов и их каталитические свойства в реакциях гидрирования CO и гидроформилирования пропилена.

Методика эксперимента

В качестве носителей использовали дегидратированный при 500°C силикагель (удельная поверхность $250 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание Na и Fe менее $0.01 \text{ мас.}\%$), дегидратированный при 450°C оксид магния (удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$) и дегидратированный при 500°C оксид алюминия (удельная поверхность $120 \text{ м}^2/\text{г}$). Карбонильные кластеры $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{OH}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$, $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$, $\text{Os}_8(\text{CO})_{24}$, $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\text{OH})\text{PPh}_3$, $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$, $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$, $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$, $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$, $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$, $[\text{Rh}_5\text{FeC}(\text{CO})_{16}]^-$, $[\text{Rh}_3\text{Fe}_3\text{C}(\text{CO})_{15}]^-$, $\text{Rh}_2\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{16}$, $[\text{RhFe}_4\text{C}(\text{CO})_{14}]^-$, $\text{RhFe}_5\text{C}(\text{CO})_{16}$ синтезировали по известным и оригинальным методикам [1-2].

Катализаторы готовили пропиткой носителя растворами карбонильных кластеров в предварительно дегазированных органических растворителях: нейтральные кластеры растворяли в гексане или циклогексане, анионные - в ацетоне. Все операции по синтезу, нанесению кластеров на оксидные носители выполнены в условиях, исключающих контакт с воздухом. Содержание активного компонента в катализаторах составляло $1 \pm 2 \text{ мас.}\%$.

Исследование процесса нанесения кластеров на поверхность оксидных носителей и их термическую стабильность изучали методом ИК-спектроскопии с применением спектрометра "Specord-75 IR" в интервале $1300\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$. Для изучения использовалась специальная вакуумная кювета с окнами из NaCl , позволяющая проводить приготовление образцов, их высокотемпературную обработку в различных газовых средах, съемку спектров без контакта с воздухом.

Электронно-микроскопические исследования систем Fe/SiO_2 выполнены на электронном микроскопе "ЭМВ-100Б" с предельным разрешением по точкам 3 \AA . Увеличение микроскопа составляло $10^6 \pm 5 \%$. Усредненный по площади размер частиц рассчитывали из гистограмм распределения частиц по размерам, полученным путем статистической обработки микрофотографий.

Термопрограммированное разложение нанесенных карбониллов железа проводили в проточной установке с газохроматографическим анализом продуктов в условиях программированного подъема температуры ($4^\circ\text{C}/\text{мин}$). Анализ продуктов разложения осуществляли с использованием катарометра (CO , CO_2) и пламенно-ионизационного детектора (углеводороды) на колонках, заполненных порпаком-Q и Al_2O_3 .

Каталитическую активность в реакции гидрирования CO определяли в проточной установке с неподвижным слоем катализатора в дифференциальных стеклянном и медном реакторах и хроматографическим анализом продуктов реакции при давлении реакционной смеси 0.1 МПа и 5 МПа , объемной скорости $200 - 1000 \text{ ч}^{-1}$ в интервале температур реакции $100 - 350^\circ\text{C}$, отношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:1$.

Результаты и обсуждение**Осмиевые катализаторы**

Изучены закономерности превращений монометаллических кластеров осмия и железа различного состава на поверхности SiO_2 , Al_2O_3 , MgO в интервале температур $25\text{-}250^\circ\text{C}$. Способы нанесения карбонильных кластеров

*© Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков, Красноярский государственный университет; Н.М. Микова, Л.В. Наймушина, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, 2003.

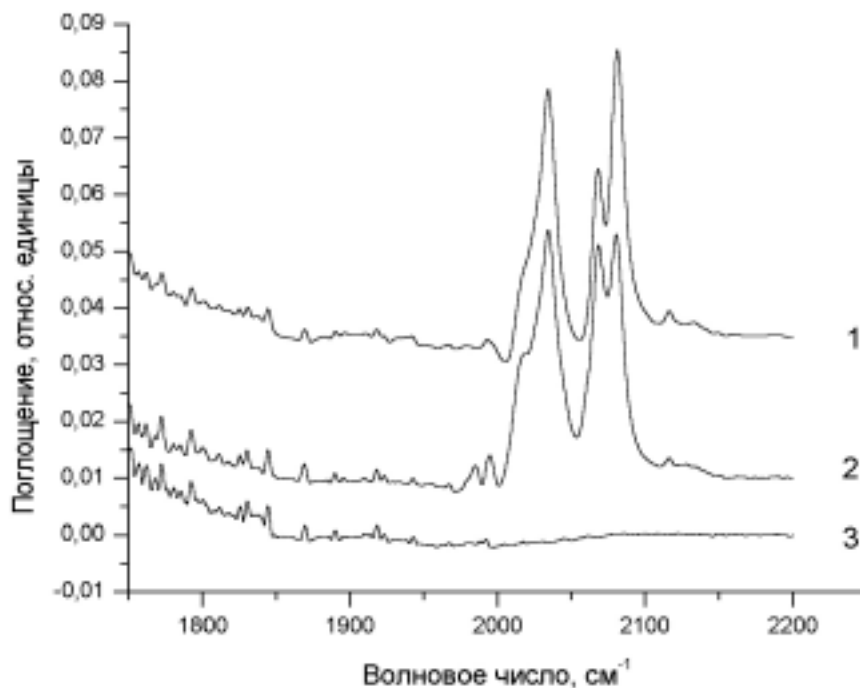


Рис. 1. ИК-спектры нанесенного на SiO_2 кластера $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{OH}$ (за вычетом фона носителя):
 1 - $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{OH}/\text{SiO}_2$ в атмосфере $\text{CO} + \text{H}_2$, 25°C ; 2 - --- 150°C , 1 ч; 3 - -/- 250°C , 1 ч.

различной ядерности - осмия ($\text{Os}_3\text{-Os}_8$) и железа ($\text{Fe}_1\text{-Fe}_6$), включали как физическую адсорбцию, так и химическое взаимодействие кластеров с функциональными OH -группами носителя. Так, например, взаимодействие кластера $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{OH}$ с поверхностью SiO_2 можно классифицировать как реакцию нуклеофильного замещения [3-4].

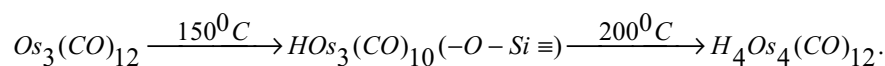
Согласно выполненным ИК-спектроскопическим исследованиям по выявлению влияния условий термообработки в соответствующей газовой фазе ($\text{CO} + \text{H}_2$, H_2 , Ar) на характер термических превращений нанесенных карбо-

Таблица 1

Данные по селективности в реакции гидрирования CO катализаторов, полученных нанесением на SiO_2 и MgO карбонильных кластеров осмия различной ядерности (0.1 МПа)

Катализатор	Температура, $^\circ\text{C}$	Селективность, вес. %					
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4^+
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$	150	-	-	-	»99	-	-
	200	-	5	13	27	11	44
$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{OH}/\text{SiO}_2$	150	-	-	-	-	»99	-
	200	56	-	-	-	44	-
$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}/\text{SiO}_2$	150	-	3	-	74	-	23
	200	-	7	2	83	-	8
$\text{Os}_7(\text{CO})_{21}/\text{SiO}_2$	175	-	-	-	69	-	31
	200	-	24	-	76	-	-
$\text{Os}_8(\text{CO})_{24}/\text{SiO}_2^*$	200	20	32	10	38	-	-
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{MgO}$	150	18	5	5	13	15	44
	200	24	3	3	11	4	55
$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}/\text{MgO}$	150	8	30	-	24	-	38
	200	28	-	-	12	-	60
$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}/\text{MgO}^*$	200	»99	-	-	-	-	-
$\text{Os}_7(\text{CO})_{21}/\text{MgO}^*$	200	5	68	10	1	16	-
$\text{Os}_8(\text{CO})_{24}/\text{MgO}^*$	300	95	2	<1	<1	2	-

нильных кластеров Os установлено, что трансформация $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ в атмосфере $CO+H_2$ происходит по схеме [4]:



Изучение методом ИКС термической стабильности нанесенных кластеров осмия (Os_3-Os_8) на поверхность силикагеля в атмосфере синтез-газа показало, что исследуемые образцы сохраняют свою молекулярную структуру в интервале температур 200-250°C. Рис. 1 иллюстрирует термическое поведение химически закрепленного на поверхности SiO_2 кластера ($HOs_3(CO)_{10}OH$).

Области контраста, обнаруженные методом электронной микроскопии высокого разрешения в исследуемых образцах, подтверждают сохранение молекулярных кластеров осмия на поверхности силикагеля при 200-250°C.

Показано, что нанесение осмиевых кластеров на поверхность MgO сопровождается их трансформацией. Так, взаимодействие кластера $Os_3(CO)_{12}$ с поверхностью MgO сопровождается окислительным присоединением OH-группы носителя по связи Os-Os с образованием поверхностно-связанного кластера $[H_3Os_4(CO)_{12}]^2-$, который затем может трансформироваться в $[Os_5C(CO)_{14}]^{2-}$.

При изучении каталитических свойств нанесенных Os-катализаторов различного состава была обнаружена их высокая селективность в синтезе C_3 -углеводородов из $CO+H_2$ (табл.1). Следует отметить, что селективное образование углеводородов происходит в области умеренных температур (125-275°C), то есть в условиях, когда можно предполагать сохранение исходного кластерного каркаса. Высокая селективность, достигающая в отдельных случаях ≈ 99 вес. %, обусловлена, вероятно, наличием однородных по составу каталитических активных центров на поверхности носителя [4-5].

Катализаторы Os_n/MgO по своей активности уступают образцам Os_n/SiO_2 на один-два порядка.

Монометаллические железные катализаторы

Карбонильные соединения железа Fe_1-Fe_4 , нанесенные на SiO_2 , имеют относительно невысокую термическую устойчивость в восстановительной атмосфере (H_2, CO). Уже при умеренной температуре (50°C) наблюдается частичное декарбонилирование кластеров. Результаты исследования методом ТПП показали, что нанесенные на SiO_2 карбонильные соединения низкой ядерности (Fe_1-Fe_3) полностью декарбонилируются при температурах $\leq 150^0C$. Анионный четырехъядерный кластер $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}/SiO_2$ в этом температурном интервале сохраняет примерно половину координированных CO-групп, а нанесенные кластеры высокой ядерности (Fe_5-Fe_6), содержащие в своем составе включенный атом углерода, теряют в этих условиях только одну треть CO-групп. При более высоких температурах ($>200^0C$) происходит образование высокодисперсных поверхностных субкарбонильных и металлических частиц [6].

Из серии изученных карбонильных соединений железа наибольшей термической стабильностью обладают пяти- и шестиядерные карбидокарбонильные кластеры. Нанесенные на SiO_2 кластеры железа с включенным атомом углерода Fe_5-Fe_6 демонстрируют устойчивость кластерного остова в среде $CO+H_2$ вплоть до 175-200°C по следующей схеме:

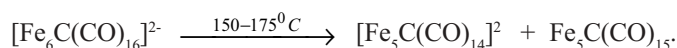


Таблица 2

Данные по селективности катализаторов Fe_5-Fe_6/SiO_2 в реакции гидрирования CO (P = 0.1 МПа)

Кластер/ SiO_2	Температура, °C	Селективность, вес. %			
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6
$Fe_5C(CO)_{15}$	100	2	-	-	98
	150	-	2	-	98
	200	-	35	-	65
$[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$	100	-	99	-	1
	150	1	99	-	-
	200	23	58	12	4
$[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$	100	31	49	20	-
	150	-	100	-	-
	200	11	80	9	-

Термическая обработка кластера $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}/\text{SiO}_2$ в атмосфере аргона (150°C) приводит к образованию анионного $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ и нейтрального Fe_4C -кластеров. Полученные данные свидетельствуют о стабилизации металлического каркаса высокоядерных кластеров железа карбидным атомом углерода.

Согласно данным ЭМВР, при обработке синтез-газом нанесенных на SiO_2 карбонилы железа с числом атомов от одного до четырех при температурах $150\text{--}350^\circ\text{C}$, размер образующихся частиц не превышает 2 нм. Более мелкие частицы, размером ≈ 0.5 нм, наблюдаются после обработки в этих условиях нанесенных карбидокарбонильных кластеров Fe_5 и Fe_6 [6].

Нанесенные на SiO_2 карбонильные кластеры железа проявляют каталитическую активность в образовании углеводородов $\text{C}_1\text{--}\text{C}_5$ из синтез-газа при 0.1 МПа, начиная с температуры 100°C . Наиболее интересные свойства демонстрируют невосстановленные карбонильные катализаторы. В узких температурных интервалах они катализируют селективное образование индивидуальных углеводородов, распределение последних не соответствует традиционному полимеризационному механизму гидрирования CO .

Наиболее отчетливо этот эффект проявляется при умеренных температурах. Например, нанесенные на силикагель карбонилы состава $\text{Fe}_1\text{--}\text{Fe}_2/\text{SiO}_2$ проявляют высокую активность в образовании углеводородов $\text{C}_1\text{--}\text{C}_2$ в интервале $150\text{--}200^\circ\text{C}$, тогда как в этих условиях для катализатора Fe_3/SiO_2 характерно селективное образование пропилена (до 99%). Данные по селективности Fe/SiO_2 -систем, полученных с применением высокоядерных $\text{Fe}_5\text{--}\text{Fe}_6$ карбонильных кластеров, представлены в табл. 2.

Предварительная обработка катализаторов в восстановительной атмосфере при повышенной температуре, приводящая к декарбонилированию нанесенных кластеров, существенно влияет на состав продуктов реакции. Было найдено, что для большинства восстановленных Fe -катализаторов характерно образование широкого спектра углеводородов, распределение которых подчиняется уравнению Сторча-Андерсена, предполагающему полимеризационный механизм роста углеводородной цепи, типичный для массивных железных катализаторов [7].

FeCo и FeRh катализаторы

Применение карбонильных кластеров, содержащих в своем составе два разных переходных металла, представляет новые возможности для синтеза новых активных и селективных катализаторов. Нанесенные биметаллические катализаторы, полученные с использованием гетерополиядерных кластеров, могут обладать каталитическими свойствами, отличными от свойств монометаллических систем.

Нанесение FeCo карбонильных комплексов на поверхность SiO_2 при комнатной температуре не сопровождается их химическим связыванием с носителем [8]. Они легко экстрагируются с поверхности SiO_2 в неизменном виде при обработке носителя избытком соответствующего растворителя.

Термическая стабильность нанесенных на силикагель FeCo карбонилы в атмосфере водорода зависит от состава используемого кластерного соединения. Согласно данным ИКС, нанесенный на SiO_2 карбонильный кластер $[\text{Fe}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}][\text{TEA}]$ полностью декарбонилируется уже при температуре $\leq 70^\circ\text{C}$. Однако кластерный карбонил $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}][\text{TEA}]$ начинает терять карбонильные группы с заметной скоростью лишь при температурах выше 100°C , и полное декарбонилирование последнего кластера происходит при 150°C .

Таблица 3

Состав продуктов реакции $\text{CO}+\text{H}_2$ на кластерных FeCo -катализаторах
($P = 0,1$ МПа, без предварительной активации)

Катализатор	Температура, $^\circ\text{C}$	Селективность, мас.%					
		CH_4	C_2^+	C_2^-	C_3^-	$\text{C}_4^- \text{--} \text{C}_7^-$	$\text{C}_8^- \text{--} \text{C}_{11}^-$
$\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$	180	6	5	1	8	57	23
	200	5	13	1	5	30	46
	225	14	10	3	12	51	10
	250	25	15	3	16	38	3
$[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]/\text{SiO}_2$	180	54	22	24	0	0	0
	200	17	6	20	15	42*	0
	220	12	5	6	12	53*	0
	250	17	18	4	6	55*	0
$[\text{Fe}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]/\text{SiO}_2$	180	4	5	89	1	1*	0
	200	6	5	73	3	14*	0
	220	13	8	40	8	31*	0
	250	14	21	17	10	38*	0

* Содержание C_4 в продуктах реакции.

По данным рентгенофазового анализа размер металлических частиц на поверхности SiO₂ после восстановления нанесенных FeCo кластеров при 500°C в токе H₂ не превышает 3 нм.

Нанесенные на SiO₂ FeCo карбонильные кластеры имеют высокую селективность в образовании олефинов в узком температурном интервале (190-240°C) проведения реакции гидрирования CO (табл. 3) [8-9].

Так, для катализатора HFeCo₃(CO)₁₂/SiO₂ характерна высокая избирательность по олефинам C₈-C₁₁. В интервале температур 190-230°C доля этих углеводородов достигает 46 мас.%. При повышении температуры реакции до 240°C содержание данной фракции углеводородов уменьшается, но возрастает до 50 мас.% селективность по олефинам C₄-C₇. Кластер [Fe₃Co(CO)₁₃] катализирует селективное образование этилена (до 90 мас.%) при температуре 190-230°C. Таким образом, распределение углеводородных продуктов реакции CO + H₂ на данных катализаторах не подчиняется уравнению Шульца-Флори.

Методами ИКС, Мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии изучены химические превращения нанесенных на SiO₂ карбонильных кластеров [Fe₅RhC(CO)₁₆] и [Fe₄RhC(CO)₁₄] в атмосфере аргона, монооксида углерода и синтез-газа. Показано, что частичное превращение кластера [Fe₅RhC(CO)₁₆] в [Fe₄RhC(CO)₁₄] происходит сразу после его нанесения на поверхность подложки с одновременным образованием ионов Fe²⁺, причём относительный вклад этого состояния железа возрастает после обработки образца [Fe₅RhC(CO)₁₆]/SiO₂ синтез-газом при 100°C [10].

Полное превращение нанесённого кластера [Fe₅RhC(CO)₁₆] в [Fe₄RhC(CO)₁₄] наблюдалось при 50°C в среде синтез-газа в соответствии со схемой



При 100-150°C соединение [Fe₅RhC(CO)₁₆] превращалось в смесь кластеров Fe₄Rh₂C(CO)₁₆, [Fe₄RhC(CO)₁₄] и [Fe₃Rh₃C(CO)₁₅]. В интервале 250-350°C нанесённый кластер [Fe₅RhC(CO)₁₆] полностью декарбонилируется с образованием биметаллических частиц размером < 0.5 нм.

Наличие на поверхности SiO₂ ионов железа Fe²⁺ и Fe³⁺ подтверждается и данными, полученными для восстановленных катализаторов методом РФЭС. Родий во всех восстановленных катализаторах находится в металлическом состоянии.

Пределом термической стабильности карбидокарбонильных FeRh кластеров на поверхности SiO₂ следует считать температуру 150°C. По мере дальнейшего повышения температуры происходит сначала частичное (200°C), а затем полное (250°C) разрушение поверхностных карбонильных соединений. Исследование термической устойчивости FeRh кластерных карбонилей на поверхности SiO₂ показывает, что она в целом выше, чем в случае Al₂O₃, MgO. Основное направление последовательного термического превращения нанесенных FeRh кластерных карбонилей [Fe₅RhC(CO)₁₆] и [Fe₄RhC(CO)₁₄] на поверхности Al₂O₃ происходит аналогичным образом. Однако в атмосфере CO+H₂ нейтральный кластер Fe₄Rh₂C(CO)₁₆ образуется из кластера с металлоостовом Fe₅Rh уже при 100°C.

Оксид магния проявляет наиболее высокую реакционную способность по отношению к FeRh кластерам. Карбонилы [Fe₄RhC(CO)₁₄] и [Fe₅RhC(CO)₁₆] в атмосфере синтез-газа превращаются: первый - в [Fe₄Rh₂C(CO)₁₅]²⁻, второй - в смесь [Fe₄RhC(CO)₁₄] и [Fe₄Rh₂C(CO)₁₅]²⁻, уже в процессе нанесения на MgO (рис. 2). Сильно основная поверхность MgO благоприятствует образованию анионных карбонильных продуктов. Полученные данные свидетельствуют об определяющей роли носителя в трансформации FeRh кластеров, особенно на оксиде магния, причем превращение железородиевых кластеров на поверхности неорганических оксидов осуществляется, очевидно, по такому же пути преобразований металлоостова, что и в растворе.

Исследование FeRh/SiO₂ катализаторов методом электронной микроскопии высокого разрешения показало, что нанесенные кластерные карбонилы проявляют высокую устойчивость к спеканию. Согласно полученным данным, средний размер металлических частиц в восстановленных при 350°C катализаторах составляет 0.5-0.7 нм. Эта величина близка к размерам металлического каркаса используемых кластерных карбонилей [10-11]. Распределение поверхностных частиц металла отличается большой однородностью по размерам (рис.3).

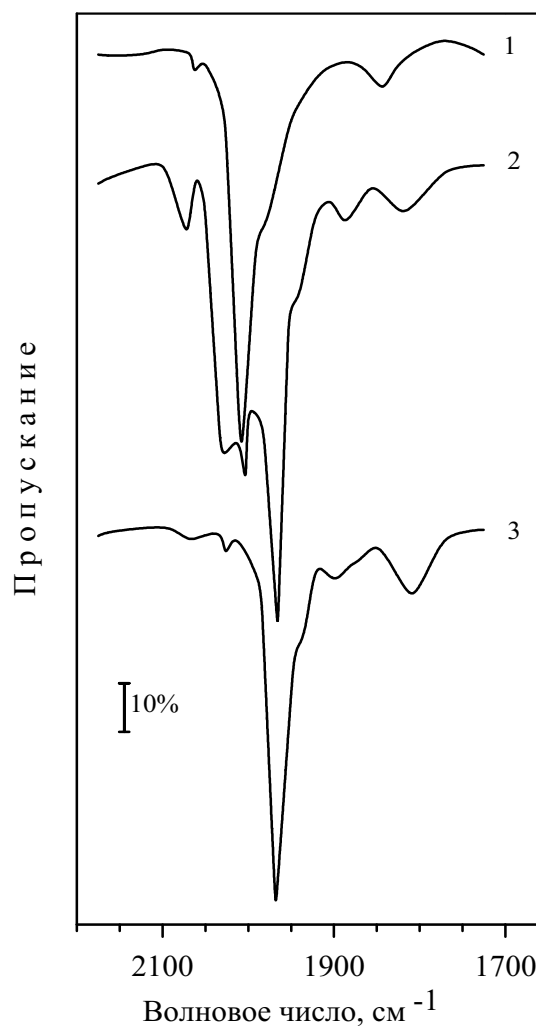


Рис. 2. ИК-спектры кластеров [Fe₅RhC(CO)₁₆] (1) и [Fe₄Rh₂C(CO)₁₅]²⁻ в ацетонитриле (3), а также раствора, полученного экстракцией ацетонитрилом [Fe₅RhC(CO)₁₆]/MgO (50°C, CO) (2)

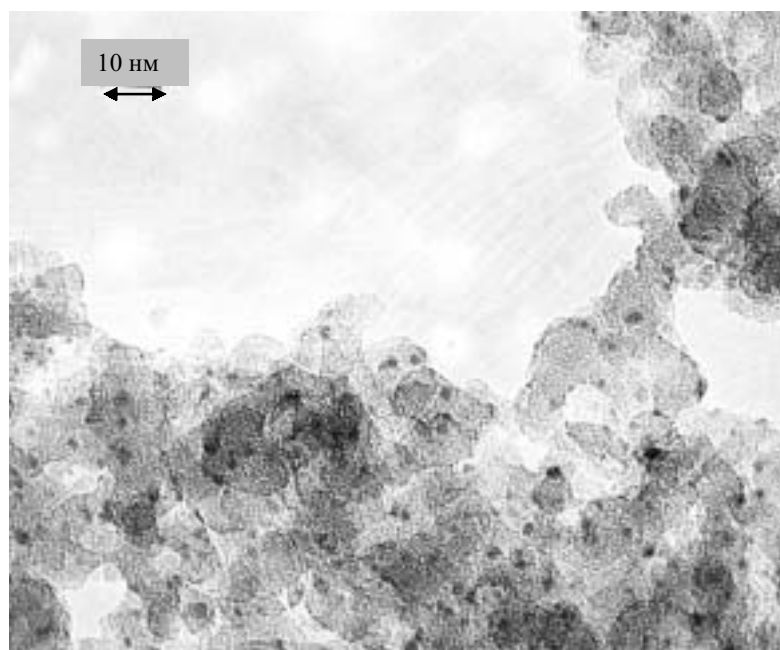


Рис. 3. Электронная микрофотография катализатора $[FeRh_5C(CO)_{16}]^{2-}/SiO_2$

Таблица 4

Данные по каталитическим свойствам в реакции гидрирования CO при 300°C и давлении 5 МПа нанесенных FeRh катализаторов, восстановленных в H₂ при 350°C

Катализатор	Общая активность ^a	Селективность, вес %					
		CH ₄	C ₂ -C ₃	C ₃₊	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃₊ OH
Rh ₄ (CO) ₁₂ /SiO ₂	235	21	22	44	8	2	3
[Rh ₃ Fe(CO) ₁₆] ⁻ /SiO ₂	57	78	9	1	8	2	1
[Rh ₃ Fe(CO) ₁₆] ⁻ /Al ₂ O ₃	142	89	3	7	<1	<1	-
Rh ₂ Fe ₄ C(CO) ₁₆ /SiO ₂	11 ^b	55	7	1	15	5	17
[RhFe ₄ C(CO) ₁₄] ⁻ /SiO ₂	267 ^b	24	2	<1	33	38	2
[RhFe ₄ C(CO) ₁₄] ⁻ /Al ₂ O ₃	32	22	47	31	-	-	-
[RhFe ₅ C(CO) ₁₆] ⁻ /SiO ₂	37	76	7	3	12	1	<1
RhFe ₅ C(CO) ₁₆]/MgO	5	43	17	7	33	-	
[Fe ₆ C(CO) ₁₆] ²⁻ /SiO ₂	17	21	33	26	5	13	2
{[Fe ₆ C(CO) ₁₆] ²⁻ + Rh ₄ (CO) ₁₂ }/SiO ₂ }	13	85	10	4	-	<1	<1

^a ммоль CO · (моль Rh+Fe)⁻¹·ч⁻¹,

^b активность и селективность рассчитаны после пяти часов реакции.

Нанесенные железородиевые катализаторы, полученные с использованием карбонильных гетерополиядерных кластеров, имеют очевидные преимущества перед системами, полученными традиционным методом совместной пропитки носителя растворами монометаллических соединений. Общей тенденцией для восстановленных в токе водорода FeRh катализаторов является увеличение каталитической активности и времени стабильной работы (табл.4) по сравнению с невосстановленными образцами [12]. Среди нанесенных на SiO₂ FeRh карбонильных кластеров наиболее высокой каталитической активностью в реакции CO + H₂ обладает [Rh₃Fe(CO)₁₆]⁻/SiO₂ (табл.4). Он примерно в 50 раз более активен, чем катализатор Fe₅Rh/SiO₂, и на порядок активнее FeRh систем, полученных нанесением на SiO₂ карбонильных комплексов соответствующих металлов. Монометаллический катализатор Fe₆C/SiO₂ имеет низкую активность при данных условиях проведения реакции [12].

Максимальную каталитическую активность и селективность в синтезе C₁-C₃ спиртов (до 74 вес. %) при 300°C и 5 МПа среди изученных FeRh нанесенных систем проявляет восстановленный при 350°C катализатор состава [Fe₄RhC(CO)₁₄]⁻/SiO₂, который по своей эффективности превосходит традиционные родиевые нанесенные катализаторы. Применение более кислотного по сравнению с силикагелем носителя Al₂O₃ существенно снижает выход

кислородсодержащих продуктов реакции. И напротив, использование более основного оксида магния в качестве подложки способствует увеличению содержания спиртов в продуктах реакции, хотя активность этих катализаторов невысока.

Нанесенные на SiO₂ железо-родиевые кластеры демонстрируют [12-13] повышенную активность в реакции гидроформилирования пропилена до кислородсодержащих соединений при 200°C и 0.1 МПа. Почти все биметаллические FeRh катализаторы (за исключением Fe₄Rh/SiO₂) обладают пониженной активностью в побочной реакции гидрирования пропилена до пропана. Селективность по кислородсодержащим продуктам достигает 40-47%, что значительно выше селективности монометаллического Rh₄/SiO₂ (составляет 17%). Бутанол-1 является основным продуктом гидроформилирования пропилена на FeRh/SiO₂ катализаторах, в то время как Rh₄/SiO₂ катализатор преимуществом образует альдегиды.

* * *

Карбонильные кластеры переходных металлов, содержащие СО и водород, служат потенциальными катализаторами широкого круга реакций с участием указанных молекул. С целью получения гетерогенных катализаторов нового типа разработаны разнообразные методы закрепления гомо- и гетероядерных карбонильных кластеров на поверхности оксидных подложек.

Изучена химия поверхностных карбонильных кластеров ряда переходных металлов, перспективных с точки зрения их каталитических свойств (Fe, Co, Rh и др.). Выявлены их разнообразные химические превращения, сопровождающиеся диссоциацией и ассоциацией нанесенных кластеров, а также изменением степени окисления атомов металла.

Установлена возможность стабилизации носителем исходных кластеров и кластерных соединений, образующихся при их превращениях, что дает принципиальную возможность синтеза катализаторов с контролируемым составом активных центров. Обнаружены уникальные каталитические свойства частично декарбонилированных кластерных соединений, а также биметаллических кластерных частиц, стабилизированных оксидными носителями.

Несмотря на то, что оксидные подложки оказывают стабилизирующее действие, нанесенные металлкарбонильные соединения термически недостаточно устойчивы, и при повышенных температурах происходит их трансформация с образованием наноразмерных металлических частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение /С.П. Губин. - М.: Наука, 1987.- 261 с.
2. Губин С.П. Новые пути синтеза гетерометаллических кластеров. Получение серии железородиевых кластеров /С.П. Губин, В.Е. Лопатин, Н.М. Микова, М.Ц. Цыбенков // Координац. химия. - 1984.- Т. 10. - № 5.- С. 625-633.
3. Kuznetsov B.N, Kovalchuk V.I., Mikova N.M., Chesnokov N.V., Naimushina L.V. Cluster Carbonyls of Os, Fe and Fe-Rh on Oxide Supports: Synthesis and Properties // J. Macromol. Symp.- 1998. - No.136. - P.41-46.
4. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Naimushina L.V., Kovalchuk V.I., Kuznetsov B.N, Pavlenko N.I. Transformation Fe and Os carbonyl clusters supported on inorganic oxides //Book of Abstr. VI Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chem. of advanced materials"; August 18-27, 2002.- Novosibirsk 2002.- P.91
5. Kuznetsov B.N., Mikova N.M., Naimushina L.V., Kovalchuk V.I. Silica supported homo- and heteroatomic Fe, Rh, Os carbonyl clusters as a catalytic sites of hydrogenation reaction //Proc. 28th ICCS.- Gera/DDR.-1990. - V. 2. - P. 73-76.
6. Наймушина Л.В. Синтез легких олефинов из СО и Н₂ на нанесенных на SiO₂ кластерных железных катализаторах /Л.В. Наймушина, Т.А. Шилкина, В.И. Ковальчук // Материалы III Междунар. симпози. "Катализ в превращениях угля", 10-13 июля, Новосибирск. - Новосибирск, 1997. - Ч.1. - С. 218-224.
7. Кузнецов Б.Н. Карбонильные кластеры Os, Fe, Fe-Rh на оксидных подложках: синтез и свойства /Б.Н. Кузнецов, В.И. Ковальчук, Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, Л.В. Наймушина //Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии: Автореф. докл. 2-ой Междунар. конф. – СПб., 1998. - С.52
8. Ковальчук В.И. Катализ СО и Н₂ реакций нанесенными на силикагель гетероатомными кластерами Fe, Co, Rh /В.И. Ковальчук, Б.Н. Кузнецов, Н.М. Микова, А.А. Ефремов, В.Е. Лопатин //Тез. IV Междунар. симпози. по гомогенному катализу. – Л., 1984.-Т.IV.- С. 88-89.
9. Ковальчук В.И. Синтез углеводородов из СО и Н₂ на нанесенных на SiO₂ железокобальтовых кластерах /В.И. Ковальчук, Б.Н. Кузнецов, Н.М. Микова, А.А. Ефремов, Н.М. Бахмутова //Изв. РАН, серия химич.-1993.- № 6.- С. 1079-1085.
10. Ковальчук В.И. Химические превращения нанесенных на SiO₂ железородиевых кластеров и катализ реакции гидроформилирования пропилена/ В.И. Ковальчук, Н.М. Микова, А.Ф. Савицкий, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов //Изв. РАН, серия химич.- 1995.- № 4.- С. 632-641.

11. Kovalchuk V.I., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Kuznetsov B.N. Olefins hydroformylation on silica supported FeRh cluster derived catalysts // Abstr. 7th Int. Symp. on Relations between Homogen. and Heterogen. Catalysis, Tokyo, 1992.- P. 120.
12. Kovalchuk V.I., Mikova N.M., Chesnokov N.V., Naimushina L.V., Kuznetsov B.N. Mixed iron-rhodium carbidocarbonyl clusters on oxide supports: chemistry and catalysis of syn-gas reactions // J.Molec. Catal.A: Chemical.- 1996. - V. 107. - No. 1-3. - P. 329-337.
13. Kovalchuk V.I., Mikova N.M., Naimushina L.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Carbidocarbonyl iron-rhodium clusters on SiO₂ surface: chemistry and catalysis of CO+H₂ reactions // Rhodium Express, 1995.- No. 13.- P. 23-24.

**THE NANOSIZED CATALYSTS OBTAINED BY SUPPORTING
OF TRANSITION METAL CARBONYL CLUSTERS ON OXIDE CARRIERS**

**B.N. Kuznetsov, N.V. Chesnokov,
N.M. Mikova, L.V. Naimushina**

Some data about the state and thermal transformations of SiO₂, Al₂O₃, MgO supported cluster carbonyls of Fe, Os, FeCo и FeRh were obtained. The unique catalytic properties of surface nanosized particles in the reaction of hydrocarbons synthesis from CO and H₂ and propylene hydroformylation were discovered.