

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО КЛАТРОХЕЛАТА РУТЕНИЯ(II) И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ КОМПЛЕКСОМ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© 2022 г. А. С. Чуприн^{a, b, d}, С. А. Белова^{a, d}, М. Г. Бугаенко^{a, c}, А. В. Вологжанина^a, А. С. Локтев^{c, d, e}, Я. З. Волошин^{a, c, d, *, **}, В. М. Бузник^{c, f}, А. Г. Дедов^{c, d, e}

^aФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

^bФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

^cФГБУН РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

^dФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

^eФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 27, Москва, 119991 Россия

^fВсероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

*e-mail: voloshin@igic.ras.ru

**e-mail: voloshin@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 11.08.2021 г.

Синтезирован новый клеточный комплекс рутения(II) с терминальными полярными группами в его апикальных заместителях, молекулярный дизайн которого способствует его эффективной иммобилизации за счет адсорбции на поверхность термоустойчивого высокопористого силикатного волокнистого материала, применяемого в качестве носителя. Комплекс получен темплатной конденсацией на ионе рутения(II) как матрице циклогексанион-1,2-диоксима (ниоксима) и 4-(гидроксиметил)фенилборной кислоты с использованием его сольватно-комплекса $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{COD})\text{Cl}](\text{BF}_4)$ как источника катионов Ru^{2+} . Состав и строение синтезированного макробициклического соединения установлены на основании данных элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, а также методом РСА. Показано, что полученный гибридный материал с иммобилизованным клатрохелатом рутения катализирует реакцию углекислотной конверсии метана. Производительность каталитической системы при 900°C достигает 9437 молей CO и 11797 молей H_2 на грамм-атом рутения в час.

Ключевые слова: высокопористые керамические материалы, макроциклические соединения, клеточные комплексы, клатрохелаты, керамические материалы, гибридные материалы, окислительная конверсия метана, синтез-газ, рутениевые катализаторы, каталитические материалы

DOI: 10.31857/S0453881122010026

ВВЕДЕНИЕ

Паровая конверсия метана в смесь водорода и монооксида углерода (синтез-газ, СГ) в настоящее время является основным промышленным

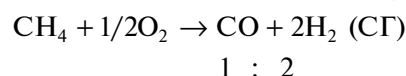
Сокращения и обозначения: MALDI-TOF MS – матрично-активированная лазерно-десорбционная времяпролетная масс-спектрометрия; РСА – рентгеноструктурный анализ; КKM – кислородная конверсия метана; УKM – углекислотная конверсия метана.

способом получения водорода [1–7]. В качестве перспективной альтернативы этому процессу рассматриваются представленные на схеме 1 реакции кислородной конверсии метана (КKM) [1–15] и углекислотной конверсии метана (УKM) [1–9, 14–22]. Преимущество УKM заключается в образовании синтез-газа с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, что позволяет использовать его без дальнейшей переработки в ряде промышленных синтезов

топлив и ценных химических продуктов (в частности, спиртов, альдегидов, эфиров, кислот и углеводородов по реакции Фишера–Тропша). Кроме того, утилизация парниковых газов – метана и диоксида углерода – позволяет решить ряд глобальных экологических проблем, стоящих перед человечеством [23, 24]. Однако разработка высокоактивных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов реакций окислительной конверсии метана по-прежнему остается актуальной задачей современной химической науки. Действительно, рациональный выбор каталитически активных центров и носителей для их иммобилизации играет ключевую роль в общей эффективности работы катализаторов. Высокопористые (до 95%) керамические материалы из волокон диоксида кремния типа ТЗМК [25–27] представляются перспективными носителями для достижения этой цели, поскольку они сочетают в себе низкую плотность и развитую удельную поверхность с наличием открытых и взаимосвязанных пор размером до сотен микрометров. Материалы обладают высокой термостойкостью (в некоторых случаях до 1700°C). Такие высокопористые носители ранее [28] успешно использовались для получения ряда каталитических материалов, содержащих клатрохелаты *d*-металлов, которые впервые были описаны авторами [29, 30]. В частности, было показано [29], что эффективным катализатором УКМ может служить гибридная клатрохелатсодержащая каталитическая система. Действительно, особенностью химических структур представленных на схеме 2 клатрохелатных комплексов железа, рутения и кобальта(II) является наличие в их молекулах терминальных реакционноспособных (полярных) групп, которые предназначены для эффективной физической адсорбции и/или хемосорбции этих комплексов на керамические и оксидные подложки. Это позволяет осуществить такую иммобилизацию на поверхность этих материалов за счет либо супрамолекулярных взаимодействий, либо ковалентного связывания; эти процессы могут быть проиллюстрированы схемой 3. Ранее [29] вышеуказанные клеточные комплексы железа, кобальта и рутения с терминальными полярными группами были иммобилизованы на поверхность ТЗМК как твердую подложку, также как и представленный на схеме 2 макробициклический комплекс кобальта(II), молекула которого не содержит таких групп (его использовали в качестве контроля). Полученные гибридные клатрохелатсодержащие материалы были протестированы [29] в реакциях получения синтез-газа из метана путем обоих вышеупомянутых процессов его окислительной конверсии (ККМ и УКМ). Результаты соответствующих каталитических экспериментов [29] по ККМ показали, что рутенийсодержащий катализатор на основе ТЗМК с иммобилизованным клатрохелатом рутения(II) $\text{Ru}(\text{CwGm})_3(\text{Vn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$, впервые описанный в [31], в интервале температур 500–900°C был неэффективен в реакции получения синтез-

газа из смеси метан– O_2 . Преимущественно наблюдали образование продуктов глубокого окисления метана – воды и углекислого газа; при 750°C детектировали заметное количество этилена: его вход составлял 6%. В присутствии катализатора на основе комплекса железа(II) $\text{FeN}_x_3(\text{V}(\text{nara}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}))_2$ отмечали [29] образование заметных количеств синтез-газа, выход которого при 920–950°C и скорости подачи метан-кислородной смеси $14 \text{ л г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ достигал 20%; также зарегистрировали появление значительного количества этилена с выходом до 10%. Гибридный катализатор, содержащий комплекс кобальта(II) $\text{CoN}_x_3(\text{V}(\text{nara}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}))_2$, показал аналогичные результаты, которые, однако, не отличались значительно от таковых, полученных с использованием ТЗМК как катализатора в отсутствие соответствующей клатрохелатной компоненты.

Кислородная конверсия метана (ККМ)



Углекислотная конверсия метана (УКМ)

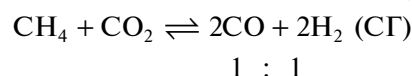


Схема 1. Основные процессы окислительной конверсии метана.

Более впечатляющие результаты были получены [29] при изучении УКМ в присутствии гибридных клатрохелатсодержащих каталитических систем. Использование ТЗМК с иммобилизованным комплексом кобальта(II) $\text{CoN}_x_3(\text{Vn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ как катализатора при 950°C и скорости подачи метан-углекислотной смеси $16 \text{ л г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ приводило к выделению водорода с выходом 15–16%. При этом монооксид углерода практически не образовывался, но было зафиксировано появление этилена с выходом до 9%; следует также отметить невысокие степени конверсии метана (21–24%) и CO_2 (12–15%). В то же время в присутствии рутенийсодержащего гибридного катализатора на основе ТЗМК с нанесенным на его поверхность комплексом рутения(II) $\text{Ru}(\text{CwGm})_3(\text{Vn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при 900°C в потоке эквимолярной смеси CO_2 и метана (скорость подачи $15 \text{ л г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) выходы монооксида углерода и водорода составляли [29] приблизительно 82 мол. % по сумме поданных CH_4 и CO_2 . При снижении температуры до 700°C выходы водорода и CO понижались до 40 и 52% соответственно. Последующее повышение температуры процесса УКМ до 800°C привело [29] к возрастанию выхода H_2 до 60–71%, а CO – до 79%. Дальнейший подъем температуры в слое катализатора до 900°C позволил увеличить выходы CO и водорода до 95%. При 950°C выходы этих продуктов уменьшались (88–91%), но по-прежнему сохраняли высокие значения. Результаты

[29, 32, 33] свидетельствуют о том, что использованные клатрохелаты металлов(II) являются только предшественниками одноатомных катализаторов: каждый из их каталитически активных изолированных металлоцентров включен в матрицу — производную исходного инкапсулирующего лиганда, который претерпевал термическое разложение в использованных условиях каталитических реакций. Выбор таких макробициклических лигандов, предназначенных для эффективной иммобилизации их клеточных комплексов на поверхность волокон заданной высокопористой керамической подложки, позволяет увеличить поверхностную концентрацию вышеуказанных каталитически активных металлоцентров (и, следовательно, каталитическую активность гибридного органо-неорганического материала). В частности, как было упомянуто, в результате иммобилизации трехреберно-функционализированного трис-краунэфирсодержащего макробициклического ком-

плекса рутения(II) $\text{Ru}(\text{CwGm})_3(\text{Вн}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ как прекатализатора на поверхность ТЗМК как подложки был получен [29] активный и селективный каталитический материал для превращения смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в синтез-газ с эквимолярными количествами H_2 и CO . Однако этот реберно-функционализированный трис-краунэфирный клатрохелат рутения(II) синтетически малодоступен: для его получения была использована [31] многостадийная синтетическая процедура с очень низким общим выходом по отношению к рутению — дорогостоящему и малораспространенному металлу группы платины. Поэтому целью настоящего исследования был синтез нового клеточного комплекса рутения(II) с терминальными полярными группами в его апикальных заместителях, установление его состава и строения (в том числе, методом РСА) и изучение каталитической активности гибридного материала на основе ТЗМК с таким нанесенным комплексом рутения в реакции УГК.

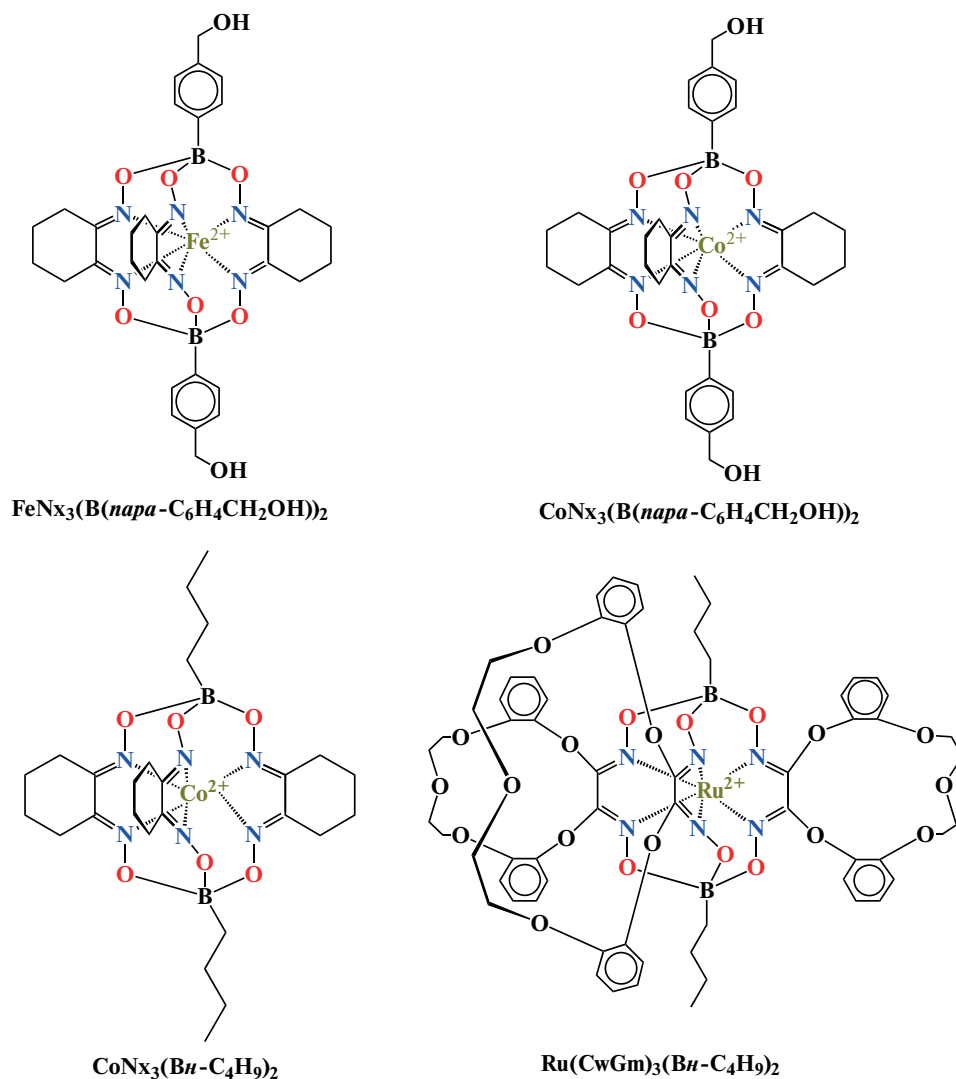


Схема 2. Химические структуры использованных клатрохелатов *d*-металлов.

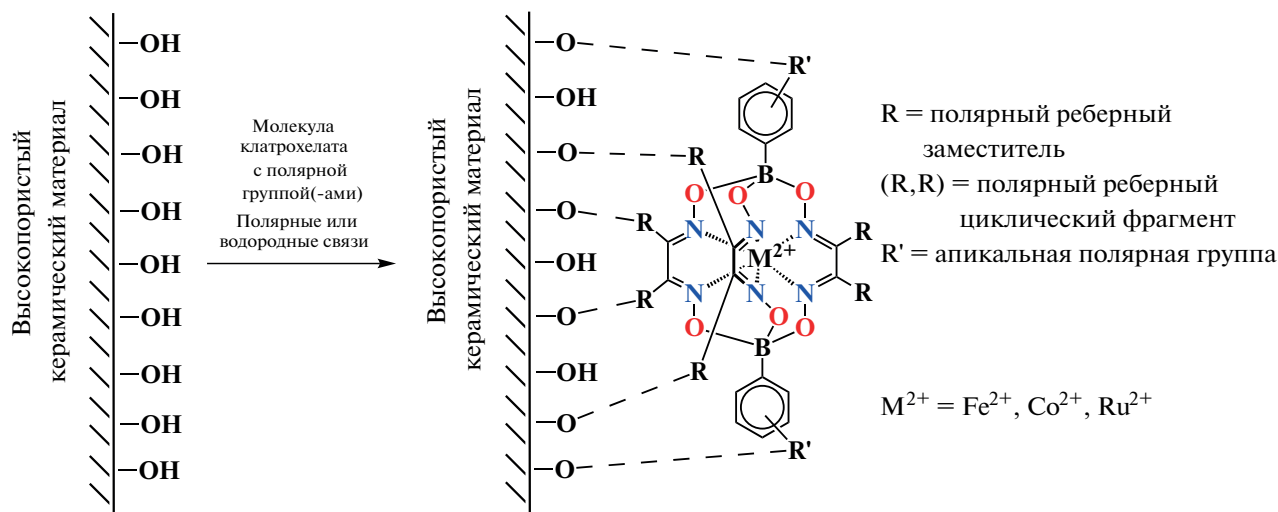


Схема 3. Иммунизация клатрохелатов *d*-металлов на поверхность керамического материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Использовали 1,5-циклооктадиен, 4-(гидроксиметил)фенилборную кислоту (“Acros”), циклогександион-1,2 диоксим (ниоксим, H_2Nx , “Sigma-Aldrich”), $Ru(OH)Cl_3$ (“Аурат”), тетрафтороборат аммония (“Реахим”), сорбенты и органические растворители (“Acros”). Исходный сольват-комплекс $[Ru(CH_3CN)_3(COD)Cl](BF_4)$ получали по методике, аналогичной описанной [34], используя $(NH_4)BF_4$ вместо $(NH_4)PF_6$.

Элементный анализ на содержание C, H и N выполняли на приборе Carlo Erba 1106 (“CARLO ERBA Reagents”, Франция) в Лаборатории микроанализа ИХЭОС РАН.

Масс-спектр MALDI-TOF полученного клатрохелата рутения(II) $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$ в положительной и отрицательной областях регистрировали на масс-спектрометре MALDI-TOF MS Bruker Autoflex II (“Bruker Daltonics”, Германия) в режиме reflecto-mol. Ионизацию проводили УФ-лазером с длиной волны 337 нм. Образец помещали на никелевую пластину, в качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту. Точность измерений составляла 0.1%.

Спектры ЯМР 1H и $^{13}C\{^1H\}$ раствора соединения регистрировали на спектрометре ЯМР INOVA 400 (“Varian”, США, 400.13 МГц). В качестве растворителя использовали дейтерированный CD_2Cl_2 с содержанием дейтерия не менее 99.6%.

Синтез, аналитические и спектральные характеристики комплекса $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$

Комплекс $[Ru(CH_3CN)_3(COD)Cl](BF_4)$ (0.051 г, 0.11 ммоль) и ниоксим (0.040 г, 0.28 ммоль) растворяли/суспендировали в метаноле (10 мл) в ат-

мосфере аргона. Реакционную смесь кипятили в течение 8 ч и затем прибавляли 4-(гидроксиметил)фенилборную кислоту (0.020 г, 0.13 ммоль), перемешивали в течение 16 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом (15 мл), диэтиловым эфиром (15 мл), гексаном (5 мл) и высушивали в вакууме. Выход составил 0.016 г (32%). Вычислено (%) для $C_{32}H_{38}B_2RuN_6O_8$: C, 50.75; H, 5.06; N, 11.10. Найдено (%): C, 50.71; H, 5.08; N, 11.16. MALDI-TOF MS, m/z : 757 $[M]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м. д.): 1.74 (уш. м, 12H, $\beta-CH_2(Nx)$), 2.86 (уш. т, 12H, $\alpha-CH_2(Nx)$), 4.69 (с, 4H, CH_2OH), 7.38 (д, 4H, *meta*-Ph), 7.80 (д, 4H, *ortho*-Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м. д.): 22.10 (с, $\beta-CH_2(Nx)$), 25.97 (с, $\alpha-CH_2(Nx)$), 65.38 (с, CH_2OH), 126.64 (с, *meta*-Ph), 132.56 (с, *ortho*-Ph), 141.43 (с, *para*-Ph), 148.72 (с, C=N).

Рентгеноструктурный анализ

Монокристаллы комплекса $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), были получены медленным упариванием его насыщенного раствора в смеси хлористый метилен : гексан = 1 : 2. Интенсивности отражений кристалла $RuNx_3(B4-C_6H_4CH_2OH)_2$ были зарегистрированы на дифрактометре APEX II (“Bruker”, Германия), оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Параметры этого кристалла при 120.0(2) К: $C_{32}H_{38}B_2RuN_6O_8$, $M = 757.37$, триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 12.8576(11) \text{ \AA}$, $b = 14.9846(13) \text{ \AA}$, $c = 18.6646(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.963(2)^\circ$, $\beta = 95.616(2)^\circ$, $\gamma = 105.592(2)^\circ$, $V = 3207.3(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{выч}} = 1.568 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.552 \text{ мм}^{-1}$, 19051 незави-

симое отражение ($R_{\text{int}} = 0.041$), 11726 наблюдаемых отражений, окончательные параметры схожимости $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.053$, $wR(F^2) = 0.137$ и $\text{GOF} = 0.998$. Структура была решена прямым методом и рассчитана с использованием полноматричного метода наименьших квадратов относительно F^2 . Неводородные атомы были уточнены анизотропно, положения атомов водорода были вычислены и все атомы водорода включены в этот расчет по модели наездника с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Три из четырех независимых терминальных гидроксильных групп молекулы $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ разупорядочены по двум положениям. Все вычисления были проведены с помощью программных пакетов SHELXL2014 [35] и OLEX2 [36]. Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2083845; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Приготовление гибридного каталитического материала

Каталитическую систему готовили нанесением на термоустойчивый и высокопористый керамический носитель нового макробизицического комплекса $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$. В качестве высокопористого носителя использовали силикатный волокнистый материал ТЗМК [25–27]. Нанесение этого высоко интенсивно окрашенного в видимой области (450–500 нм) клеточного комплекса рутения(II) с терминальными гидроксильными группами в апикальных заместителях как прекатализатора осуществляли путем его растворения в хлористом метиле и испарением полученного раствора в объеме ТЗМК как носителя: раствор комплекса диффундировал (проникал) в его поры, полученный гибридный материал высушивали на воздухе. Это позволило достичь эффективной иммобилизации клатрохелата рутения(II) $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ с терминальными полярными группами на этом носителе за счет физической адсорбции на общей (внутренней и внешней) поверхности ТЗМК. Затем вышеупомянутый гибридный каталитический материал промывали небольшим количеством хлористого метилена, визуально контролируя удаление исходного клатрохелатного комплекса, который не был иммобилизован на поверхность керамического носителя.

Каталитические эксперименты

Изучение каталитических характеристик гибридной системы ТЗМК–клатрохелат рутения(II) $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ в реакциях ККМ и УКМ проводили в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с карманом для термопары; конец термопары располагался в центре слоя

катализатора. Размер частиц катализатора весом 0.135 г составлял 1–2 мм, содержание соответствующего клатрохелатного комплекса рутения было равно 0.064 г (5%), содержание рутения – 0.00086 г (0.6%). Свободный объем реактора при проведении ККМ заполняли кварцевой крошкой. В реактор подавали неразбавленные инертным газом смеси CH_4 с O_2 или с CO_2 (чистота 99.9%) с соотношением компонентов $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ и $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ соответственно. Скорость подачи газовых смесей составляла $23 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Катализатор разогревали в течение 1 ч до заданной температуры в токе смеси метана с кислородом или с диоксидом углерода, далее температуру в реакторе варьировали, как указано в табл. 1. Анализ состава продуктов проводили методом газовой хроматографии с использованием хроматографа ГАЛС-311, снабженного детектором по теплопроводности (“Люмэкс-маркетинг”); газ-носитель – гелий. Газохроматографическая стальная колонка № 1: длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм, заполнена адсорбентом “Порапак-Q” с размером зерна 80–100 меш. Газохроматографическая стальная колонка № 2: длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм, заполнена адсорбентом цеолитом NaX, фракция 0.2–0.25 мм. Регистрацию и обработку газовых хроматограмм осуществляли с помощью программно-аппаратного комплекса автоматизации хроматографического анализа “Экохром”, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 16616-03. Газы из реактора вводили в газовые хроматографы через краны-дозаторы. Скорость газа-носителя гелия на выходе из колонок была установлена 40 мл/мин. Использовали два вышеупомянутых газовых хроматографа с детектором по теплопроводности (ДИП), ток детектора 130 мА. На первом хроматографе,

Таблица 1. Результаты реакции УКМ в присутствии гибридного каталитического материала ТЗМК–комплекс $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2^*$

$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Выход, %	
	CH_4 ,	CO_2	H_2	CO
900	15	19	5.3	0.6
900	21	27	9	9
900	20	28	11	9
900	19	24	9	7
850	11	15	3	0.2
850	15	16	3	0.1
800	14	15	1	0.03
800	16	15	1	0.01
750	16	16	0.8	0
750	14	19	0.8	0
900	20	31	10	8

* Условия реакции: $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ и $W = 23 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

укомплектованном колонкой № 1, при температуре 80°C устанавливали величину суммы O₂ и CO, а также содержание CH₄, CO₂, C₂H₄ и C₂H₆. На втором хроматографе, укомплектованном колонкой № 2, при комнатной температуре количественно детектировали H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию темплатной конденсации на матрице – ионе рутения(II) ниоксима и 4-(гидроксиметил)фенилборной кислоты – проводили в кипящем метаноле с использованием сольвато-комплекса рутения(II) [Ru(CH₃CN)₃(COD)Cl](BF₄) в качестве источника этих ионов (схема 4). На первой стадии реакции наблюдали изменение окраски реакционной смеси от слабо-желтой до темно-

коричневой; последующее прибавление 4-(гидроксиметил)фенилборной кислоты (как сшивающего агента), обладающей также льюисовской кислотностью, привело к постепенному выпадению осадка целевого темно-желтого клатрохелатного комплекса рутения(II) RuN_x₃(B4-C₆H₄CH₂OH)₂. Предпринятые нами попытки его получения из соединений [Ru(COD)Cl₂] и [Ru(CH₃CN)₃(COD)Cl] как рутенийсодержащих предшественников привели к тому, что выходы этого клеточного комплекса были более низкими, чем в случае использования сольвато-комплекса [Ru(CH₃CN)₃(COD)Cl](BF₄). Также было установлено, что избыток ниоксима как α-диоксиматного лигандного синтона (4.5 эквивалента вместо трех) способствует увеличению выхода целевого макробициклического продукта.

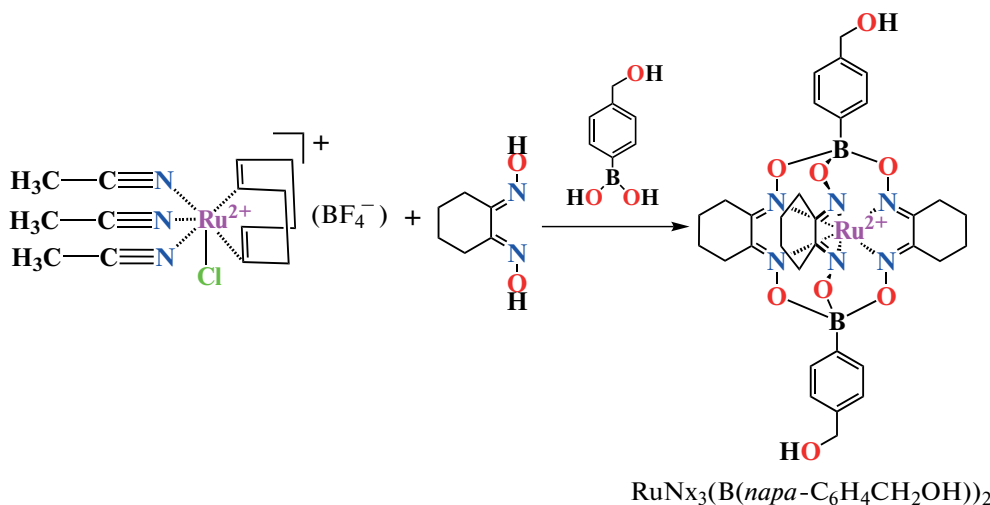


Схема 4. Получение клатрохелатов рутения(II) с терминальными гидроксильными группами.

Состав и строение макробициклического комплекса RuN_x₃(B4-C₆H₄CH₂OH)₂ установлены с использованием данных элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР-спектроскопии, а также методом РСА.

Наиболее интенсивный пик в положительной области MALDI-TOF масс-спектра этого нового клатрохелата рутения(II) относится к его молекулярному иону.

Число и положение сигналов в ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР-спектрах его раствора (в частности, протонов апикальных гидроксиметилсодержащих ароматических заместителей и протонов CH₂-групп хелатирующих α-ниоксиматных фрагментов), а также соотношение интегральных интенсивностей сигналов этих протонов в ¹H ЯМР-спектре, подтвердили состав и симметрию молекулы RuN_x₃(B4-C₆H₄CH₂OH)₂. Число линий в его ¹³C{¹H} ЯМР-спектре указывает на эквивалентность реберных хелатирующих фрагментов этой молекулы.

Кристаллическая и молекулярная структура комплекса RuN_x₃(B4-C₆H₄CH₂OH)₂ установлена прямым методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Независимая часть кристаллической ячейки содержит две молекулы RuN_x₃(B4-C₆H₄CH₂OH)₂, вид одной из них представлен на рис. 1. Инкапсулированный ион металла находится в окружении шести атомов азота трех хелатирующих α-диоксиматных фрагментов, образующих RuN₆-координационный полиэдр, длины связей Ru–N в котором изменяются в диапазоне 1.977(3)–1.994(3) Å. Его геометрия приближается к идеальной тригональной призме (ТП, угол искажения φ = 0°) с углами φ равными 0.8° для одной из молекул RuN_x₃(B4-C₆H₄CH₂OH)₂ и 11.6° – для другой молекулы этого типа. Для сравнения, в ранее изученном [37] клатрохелате RuN_x₃(Bн-C₄H₉)₂ соответствующие усредненные геометрические параметры составляют 1.972(4) Å и 12.0°. В молекулах алкильных боратных макробициклических трис-ниоксиматов с инкапсулированным ионом

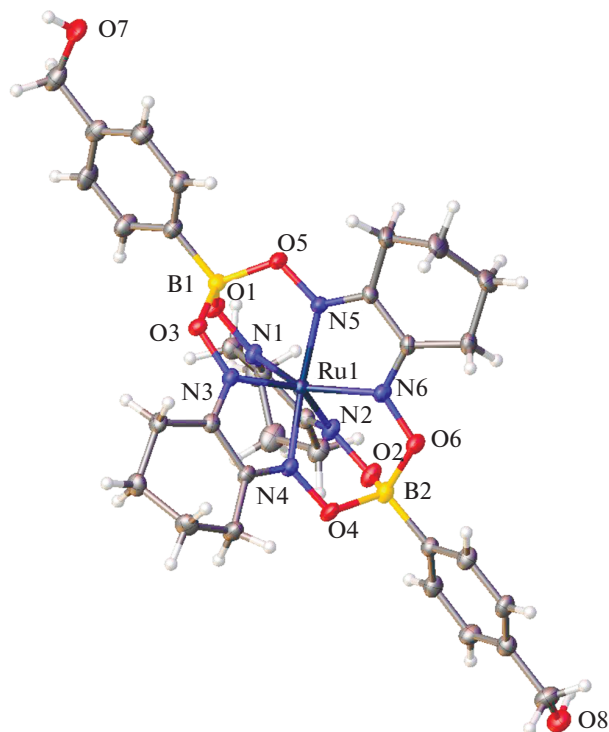


Рис. 1. Молекулярная структура клатрохелата $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ($p = 50\%$).

железа или кобальта(II) эти величины находятся в диапазоне 1.91–1.92 Å и 10–22.9°, и 1.943(3) Å и 7.0° соответственно [37–39]. Геометрия макробициклического остова молекулы $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ близка к известной для ранее уже изученных методом РСА клеточных комплексов d -металлов этого типа [40, 41]. В отличие от большинства охарактеризованных с использованием вышеуказанного метода трис-ниоксиматов желе-

за(II), все шестичленные циклы молекул комплекса $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ упорядочены в его монокристалле. Структурная жесткость оксимных фрагментов не позволяет шестичленным алициклическим реберным заместителям реализовать конформации типа “кресло” или “ванна”. В результате, как и в кристалле исходного α -диоксиматного лигандного синтона – ниоксима [42], все алициклические фрагменты этого типа в кристалле $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ имеют “*твист*”-конформацию. Разупорядоченные терминальные гидроксильные группы в апикальных функционализированных заместителях клатрохелатной молекулы образуют в кристалле слабые водородные связи с атомами кислорода макробициклического остова или с гидроксильными группами соседних макробициклических молекул, что приводит к формированию соответствующих тетрамеров показанных на рис. 2.

Каталитическая активность

В табл. 1 представлены сведения об образовании синтез-газа в присутствии гибридной системы ТЗМК–иммобилизованный комплекс $\text{RuNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ (схема 5) в зависимости от температуры (T , °C) в слое исследуемой каталитической системы. В качестве показателей эффективности этого процесса использовали данные о конверсии CH_4 и CO_2 , выходе целевых продуктов и производительности катализатора (моль CO на грамм-атом рутения в час). Выход монооксида углерода рассчитывали путем деления суммарного числа молей образовавшегося CO на сумму числа молей, поданных в реактор CH_4 и CO_2 . Выход водорода (%) находили по формуле $Y(\text{H}_2) = W(\text{H}_2) \times 100 / (W(\text{CH}_4) \times 2)$, где $W(\text{H}_2)$ – количество водорода на выходе из реактора, моль; $W(\text{CH}_4)$ – скорость подачи метана на входе в реактор, моль.

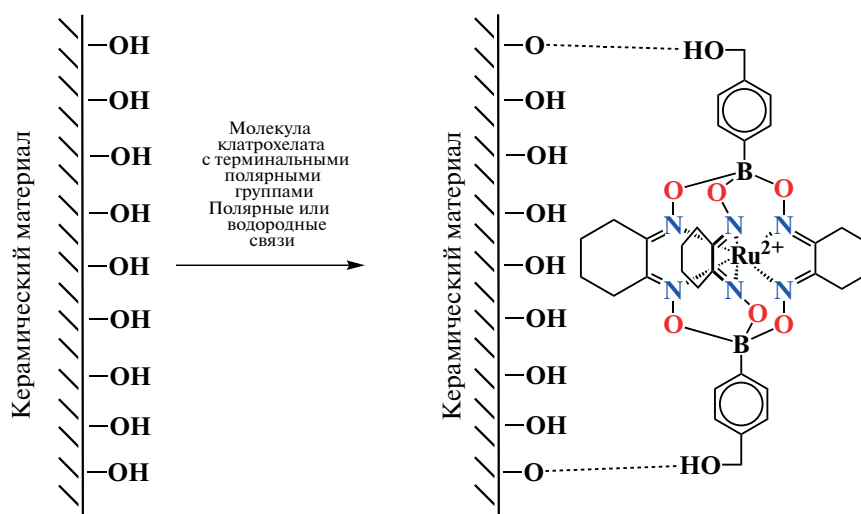


Схема 5. Эффективная иммобилизация клатрохелата рутения(II) на поверхность керамического материала.

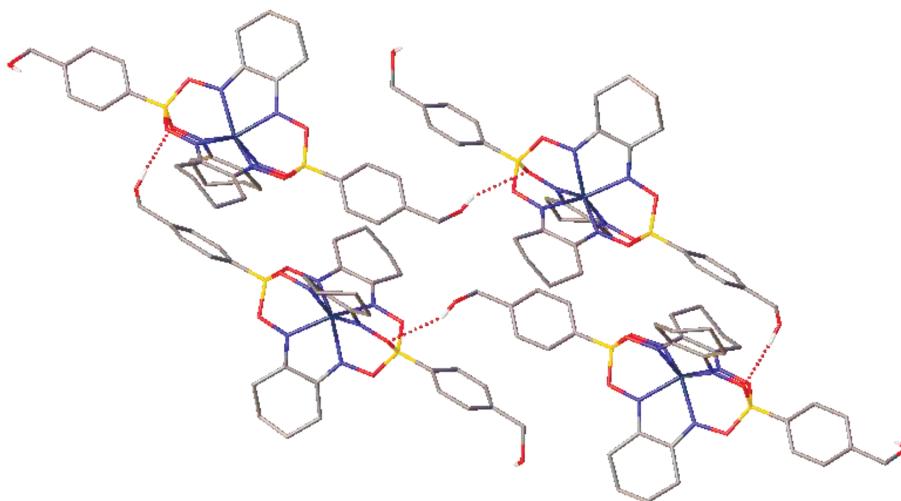


Рис. 2. Образование тетрамеров клатрохелатными молекулами $\text{RuN}_x\text{}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ за счет образования водородных связей $\text{O-H}\dots\text{O}$ (показаны пунктирными линиями); атомы $\text{H}(\text{C})$ не показаны.

Как видно из данных табл. 1, полученная новая гибридная рутенийсодержащая каталитическая система обеспечивает конверсию метана и CO_2 до 20 и 31 мас. % соответственно; выходы H_2 и CO находятся в диапазоне 9–11 мас. %. В целом производительность каталитической системы ТЗМК– $\text{RuN}_x\text{}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ достигает 9437 молей CO и 11797 молей H_2 на грамм-атом рутения в час. Повышение температуры в слое этого гибридного катализатора приводит к увеличению степени конверсии метана и углекислого газа, а также к росту выхода целевых продуктов и производительности катализатора. Оптимальное протекание процесса УКМ наблюдается при температуре близкой к 900°C , которая обеспечивает большие степени конверсии метана и CO_2 , увеличение выходов H_2 и CO , а также высокую производительность каталитической системы. Достоинством такой клатрохелатсодержащей системы является возможность проведения процесса УКМ без разбавления исходной смеси инертными газами, наличие которых, как известно, вызывает значительные технологические проблемы.

Рутенийсодержащие материалы являются эффективными катализаторами УКМ, которые не склонны к зауглероживанию [21, 22, 43]. В [22] для проведения реакции УКМ использовали катализаторы $\text{Ru}/\text{ZrO}_2\text{–SiO}_2$ с низким содержанием рутения (0.11–1 мас. %). Катализатор, в состав которого входит 0.13% рутения, не подвергался зауглероживанию и был наиболее активным, число оборотов реакции превращения метана составило $0.92 \text{ моль г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ [22]. Для предложенного нами ранее [29] катализатора с 0.6 мас. % рутения число оборотов реакции конверсии метана было $0.76 \text{ моль г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, что близко к полученному зна-

чению для изученной в настоящей работе системы. Для рутениевых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, в обзоре [21] приводятся величины числа оборотов реакции превращения метана в диапазоне 2–4 моль моль $_{\text{Ru}}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Для испытанного нами катализатора этот показатель составил 3.3 моль моль $_{\text{Ru}}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что в ряде случаев превосходит литературные данные. Наиболее близким по составу к полученной нами гибридной системе является описанный [43] катализатор УКМ Ru/SiO_2 , числа оборотов реакции превращения метана которого было близко к 2.1 моль моль $_{\text{Ru}}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что существенно меньше установленной нами величины.

После использования в реакции УКМ гибридный рутенийсодержащий катализатор был протестирован также в реакции ККМ. Он не проявил аналогичной активности в реакции получения синтез-газа, катализируя при этом глубокое окисление метана до CO_2 и воды.

Природа каталитически активных центров на поверхности синтезированной гибридной системы требует тщательного дальнейшего изучения с использованием современных физических методов исследований (прежде всего, синхротронных экспериментов РФЭС и XANES [33]). Детальное исследование исходных клатрохелатсодержащих каталитических материалов и их превращений в ходе реакции УКМ в настоящее время начато в нашей исследовательской группе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами был осуществлен направленный на эффективную иммобилизацию на

керамические подложки молекулярный дизайн и проведен синтез нового клеточного комплекса рутения(II) с терминальными полярными группами в его апикальных заместителях. Установлен состав и строение молекулы полученного клатрохелата (в том числе, с использованием РСА) и изучена каталитическая активность гибридного материала на основе ТЗМК как термоустойчивого и высокопористого силикатного волокнистого материала с иммобилизованным клатрохелатом рутения. Гибридный каталитический материал получали нанесением комплекса с терминальными гидроксильными группами в апикальных заместителях как прекатализатор из его раствора на высокопористый носитель с последующим испарением растворителя в объеме ТЗМК. Новая гибридная рутенийсодержащая каталитическая система обеспечивала конверсию метана и CO_2 приблизительно до 20 и 30 мас. % соответственно и выход H_2 и CO в диапазоне 9–11 мас. %; производительность такой каталитической системы достигала 9437 молей CO и 11797 молей H_2 на грамм-атом рутения в час. Повышение температуры в слое полученного гибридного катализатора приводило к увеличению степени конверсии метана и углекислого газа, а также к возрастанию выхода целевых продуктов и производительности каталитической системы. Оптимальное протекание процесса УКМ наблюдалось при температуре в слое близкой к 900°C : она обеспечила более высокие степени конверсии метана и CO_2 , увеличение выходов H_2 и CO , а также увеличение производительности клатрохелатсодержащей каталитической системы. Существенным преимуществом такой системы является возможность проведения процесса УКМ без разбавления исходной смеси инертными газами и при атмосферном давлении, что значительно упрощает возможное технологическое решение.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01468) в части каталитических экспериментов и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-23007) в части синтеза клеточного комплекса и его предшественников. Спектральные измерения выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. РСА выполнен с использованием оборудования Центра исследований строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holmen A.* // *Catal. Today.* 2009. V. 142. P. 2.
2. *Liu K., Song C., Subramani V.* Hydrogen and syngas production and purification technologies. Wiley-Interscience, 2009. 533 p.
3. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. С. 1216.
4. *Usachev N.Y., Kharlamov V.V., Belanova E.P., Kazakov A.V., Starostina T.S., Kanaev A.S.* // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. P. 96.
5. *Song C.S., Wei P.* // *Catal. Today.* 2004. V. 98. P. 463.
6. *Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G.* // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 144. P. 7.
7. *Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G.* // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. S1.
8. *Nguyen T.H., Łamacz A., Krztoń A., Liszka B., Djéga-Mariadassou G.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 182. P. 385.
9. *Hu Y.H., Ruckenstein E.* // *Adv. Catal.* 2004. V. 48. P. 297.
10. *Enger B.C., Lødeng R., Holmen A.* // *Appl. Catal. A: General.* 2008. V. 346. P. 1.
11. *Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.-C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I.* // *Appl. Catal. A: General.* 2015. V. 489. P. 140.
12. *Al-Sayari S.A.* // *Open Catal. J.* 2013. V. 6. P. 17.
13. *Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Roger A.-C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I.* // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 148. P. 128.
14. *Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Kutsev S.V., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 290. P. 193.
15. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Быков М.А., Солодова Е.В., Моисеев И.И.* // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. С. 261. [*Dedov A.G., Loktev A.S., Mukhin I.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Bykov M.A., Solodova E.V., Moiseev I.I.* // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. P. 385.]
16. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 142. P. 73.
17. *Bradford M.C.J., Vannice M.A.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1999. V. 41. P. 1.
18. *Nikoo M.K., Amin N.A.S.* // *Fuel Proc. Technol.* 2011. V. 92. P. 678.
19. *Кислов В.Р., Скудин В.В., Адаму А.* // *Кинетика и катализ.* 2017. Т. 58. № 1. С. 78.
20. *Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Ардашев Д.В., Назаров В.В., Скудин В.В.* // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 5. С. 612.
21. *Erd'ohelyi A.* // *Catalysts.* 2021. V. 11. P. 159.
22. *Whang H.S., Choi M.S., Lim J., Kim C., Heo I., Chang T.-S., Lee H.* // *Catal. Today.* 2017. V. 293–294. P. 122.
23. *Zhenghong B., Fei Y.* // *Adv. Bioenergy.* 2018. V. 3. P. 43.
24. *Esswein A.J., Nocera D.G.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4022.
25. Patent US 5.569.423, 1996.
26. *Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г.* // *Рос. хим. журн.* 2010. Т. 54. С. 12. [*Schetanov B.V., Ivakhnenko Yu.A., Babashov V.G.* Heat shield materials // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. P. 978.]
27. Доспехи для Бурана. Материалы и технологии ВИАМ для МКС “Энергия–Буран” (Броня для “Бурана”). Материалы и технологии ВИАМ для

- Международной космической станции “Энергия—Буран”), под ред. Е.Н. Каблова, Наука и жизнь, Москва, 2013. [Dospekhii dlya Burana. Materialy i tekhnologii VIAM dlya MKS ‘Energiya—Buran’ (Armour for ‘Buran’. Materials and Technologies of VIAM for the International Space Station ‘Energy—Buran’), ed. E.N. Kablov, Nauka i Zhizn’, Moscow, 2013 (in Russian).]
28. Бузник В.М., Бабашов В.Г., Беспалов А.С., Гращенков Д.В., Дедов А.Г., Волошин Я.З., Локтев А.С., Кирюхин Д.П., Лермонтов С.А., Морозов Е.В., Никутин Л.Н. / В сб.: Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. Материалы V Всероссийской научно-технической конференции, 28 июня 2019 г. Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”. 2019. 418 с. С. 18.
 29. Dedov A.G., Voloshin Y.Z., Belov A.S., Loktev A.S., Bepalov A.S., Buznik V.M. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 669.
 30. Voloshin Ya.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. P. 1159.
 31. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kron T.E., Belsky V.K., Zavadnik V.E., Strizhakova N.G., Nadiuchenko V.A., Smirnov V.A. // *Dalton Trans.* 2002. P. 1203.
 32. Патент РФ № 2719176, 17.04.2020.
 33. Зубавичус Я.В., Григорьев С.А., Пушкарев А.С., Борисов М.М., Бугаенко М.Г., Волошин Я.З., Дедов А.Г. // *Рос. нанотехнол.* 2020. Т. 15. С. 352.
 34. Albers M.O., Ashworth T.V., Oosthuizen H.E., Singleton E., Merola J.S., Kacmarcik R.T. // *Inorg. Syntheses.* 1989. V. 26. P. 68.
 35. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* 2015. V. A71. P. 3.
 36. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
 37. Kubow S.A., Takeuchi K.J., Grzybowski J.J., Jircitano A.J., Goedken V.L. // *Inorg. Chim. Acta.* 1996. V. 241. P. 21.
 38. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Stash A.I., Belsky V.K., Bubnov Yu.N., Vorontsov I.V., Potekhin K.A., Antipin M.Yu., Polshin E.V. // *Polyhedron.* 2001. V. 20. P. 2721.
 39. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Belov A.S., Lebedev A.Yu., Makarov I.S., Gurskii M.E., Antipin M.Yu., Starikova Z.A., Bubnov Yu.N. // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. P. 1543.
 40. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Krämer R. *Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties*, Elsevier, 2002.
 41. Voloshin Y.Z., Belaya I.G., Krämer R. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*, Springer, 2017.
 42. Streltsova N.R., Bel'sky V.K., Voloshin Y.Z. // *Acta Cryst.* 1993. V. C49. P.635.
 43. Das S., Shah M., Gupta R.K., Bordoloi A. // *J. CO₂ Utilization.* 2019. V. 29. P. 240.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.016>

Synthesis and Structure of New Ruthenium(II) Clathrochelate and Using of Highly Porous Ceramic Material with Immobilized Complex in Methane Oxidative Conversion Reactions

A. S. Chuprin^{1, 2, 4}, S. A. Belova^{1, 4}, M. G. Bugaenko^{1, 3}, A. V. Vologzhanina¹, A. S. Loktev^{3, 4, 5}, Y. Z. Voloshin^{1, 3, 4, *, **}, V. M. Buznik^{3, 6}, and A. G. Dedov^{3, 4, 5}

¹Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28 Vavilova St., Moscow, 119991 Russia

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

³Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 65 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia

⁴Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia

⁵Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky pr., Moscow, 119999 Russia

⁶Federal State Unitary Enterprise “All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials” State Research Center of the Russian Federation, 17, Radio St., Moscow, 105005 Russia

*e-mails: voloshin@igic.ras.ru

**e-mails: voloshin@ineos.ac.ru

A new ruthenium(II) cage complex with terminal polar groups in its apical substituents designed for effective adsorptive immobilization on the surface of a heat-resistant, highly porous silicate fibrous material as a support was obtained by the template condensation of cyclohexanedione-1,2-dioxime (nioxime) and 4-(hydroxymethyl)phenylboronic acid on the ruthenium(II) ion as a matrix. Its solvato-complex [Ru(CH₃CN)₃(COD)Cl](BF₄) was used as a source of Ru²⁺ cations. The structure and composition of thus obtained macrobicyclic compound were determined using elemental analysis, MALDI-TOF mass spectrometry, ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectroscopy, by the single crystal X-ray diffraction experiment. The prepared hybrid material with an immobilized ruthenium clathrochelate catalyzed the reaction of dry reforming of methane. The performance of this catalytic system at 900°C is found to be equal to 9437 moles of CO and 11797 moles of H₂ per gram-atom of ruthenium per hour.

Keywords: highly porous ceramic materials, macrocyclic compounds, cage complexes, clathrochelates, ceramic materials, hybrid materials, methane oxidative conversion, syngas, ruthenium catalysts, catalytic materials