

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОНОЦЕНТРОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ir(I) И Rh(I), ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO₂ С ПОМОЩЬЮ P-СОДЕРЖАЩЕГО ЛИНКЕРА

© 2023 г. М. Ю. Смирнов^{а, *}, Л. М. Ковтунова^а, А. В. Калинин^а,
И. В. Сквипин^б, И. В. Коптюг^б, В. И. Бухтияров^а

^аФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^бФГБУН Институт “Международный томографический центр” СО РАН,
ул. Институтская, 3а, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Синтезированы образцы модельных моноцентровых катализаторов на основе иридия и родия путем иммобилизации комплексов [Ir(COD)(IMes)Cl] и [Rh(COD)(IMes)Cl] (где COD – циклооктадиен-1,5 и IMes – 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) к диоксиду кремния, поверхность которого модифицирована линкером, содержащим дифенилфосфиновую группу (Ph₂P). В качестве носителей использованы пластинки кремния с плоской поверхностью, покрытой слоем естественного оксида толщиной 1–3 нм, Si-SiO₂(nat), или со специально выращенной пленкой SiO₂ (~300 нм), Si-SiO₂(ox). Для определения состояния химических элементов в составе модифицированных кремниевых пластинок и образцов модельных катализаторов был применен метод РФЭС. На основании проведенных исследований сделано предположение о характере координации иммобилизованных комплексов. Образцы катализаторов были испытаны в реакции газофазного гидрирования пропена параводородом.

Ключевые слова: комплексы Ir(I) и Rh(I), SiO₂, моноцентровые катализаторы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), гидрирование пропена параводородом

DOI: 10.31857/S0453881123060175, **EDN:** KXGITY

ВВЕДЕНИЕ

Металлорганические комплексы родия и иридия часто применяются в качестве гомогенных катализаторов в превращениях с участием органических веществ [1–4]. Известно, что процедура отделения гомогенных катализаторов от реакционной смеси имеет определенные трудности. Кроме того, они не могут быть повторно использованы в нескольких циклах. В этой связи большой интерес представляет получение привитых гетерогенных катализаторов, в которых металлорганический комплекс или его фрагмент закрепляется на

поверхности твердого носителя с полным или частичным сохранением своей координационной сферы [5–14]. В случае, когда в качестве носителя выбран оксид, например, алюминия или кремния, закрепление комплекса может осуществляться путем вхождения поверхностных гидроксильных групп или анионов кислорода в координационную сферу центрального иона с замещением в ней одного или нескольких лигандов [5]. Однако поверхностные гидроксильные группы не всегда способны прочно координировать прививаемые комплексы. Для обеспечения их более сильного связывания с поверхностью оксида возможно использование молекул-линкеров, содержащих в своем составе функциональные группы двух различных типов, один из которых служит для образования прочной связи линкера с поверхностью оксида, а второй – для закрепления молекул комплекса за счет образования координационных связей с центральным ионом [13, 15–22]. Часто в каче-

Сокращения и обозначения: COD – циклооктадиен-1,5; IMes – 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; $E_{св}$ – энергия связи; ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит; ЯМР – ядерный магнитный резонанс; ИППЯ – индуцированная параводородом поляризация ядер; УС – усиление сигнала ЯМР; PASADENA – parahydrogen and synthesis allow dramatic enhancement of nuclear alignment

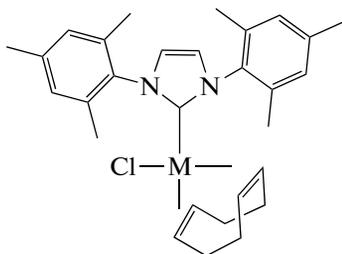


Рис. 1. Структура комплексов, использованных для приготовления моноцентровых катализаторов, где M = Rh, Ir.

стве носителя выступают *пористые* материалы на основе диоксида кремния, а в качестве предшественников линкера – молекулы с группами Si–(OR)_n (R = CH₃, C₂H₅ и др.).

В то же время в ряде случаев целесообразно проводить исследование *планарных* систем с тем же химическим составом, которые моделируют поведение реальных катализаторов на пористых носителях [23]. В отличие от пористых материалов, при приготовлении модельных образцов на плоских носителях можно сосредоточить на их внешней поверхности в доступной для анализа зоне значительное количество активного компонента и тем самым увеличить достоверность данных, получаемых многими физико-химическими методами, включая метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Ранее данный подход был применен нами при изучении взаимодействия модельных образцов, полученных вакуумным напылением платиновых металлов на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), с окислительной средой (NO₂) [24, 25].

В настоящей работе поставлена задача синтезировать модельные моноцентровые катализаторы посредством прививки комплексов Ir(I) и Rh(I) с помощью молекул-линкеров к плоским кремниевым пластинкам, покрытым слоем диоксида кремния (SiO₂), с параллельным исследованием методом РФЭС химического состава поверхности приготовленных образцов после закрепления на ней сначала линкера и затем комплекса. Полученные образцы

катализаторов были испытаны в реакции газо-фазного гидрирования пропена параводородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве носителей для модельных моноцентровых катализаторов применяли кремниевые пластинки с поверхностным слоем SiO₂, который был либо специально выращен в виде толстой (~300 нм) пленки, Si-SiO₂(ox), либо представлял собой естественный оксид (1–3 нм), сформированный в результате длительной выдержки пластинок на воздухе, Si-SiO₂(nat) [26]. Для приготовления катализаторов были использованы комплексы состава [M(COD)(IMes)Cl], где M = Ir или Rh, COD – 1,5-циклооктадиен, IMes – 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден (рис. 1). Модифицирование поверхности носителя проводили при помощи 2-(дифенилфосфино)этилтриэтоксисилана, (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₂P(Ph)₂. Состав образцов и их обозначение приведены в табл. 1.

Методика синтеза образцов моноцентровых катализаторов

Пластинки кремния площадью 5 × 5 мм и толщиной 0.5 мм прокаливали на воздухе при 600°C в течение 3 ч, а затем помещали в колбу, добавляли 5 мл обезвоженного бензола (“ч. д. а.”, АО “База №1 Химреактивов”) и 0.2 мл (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₂P(Ph)₂ (97%, ABCR, cas:18586-39-5). Реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч. Затем пластинки извлекали, двукратно промывали в бензоле, сушили в вакууме. Модифицированные пластинки хранили под аргоном при 8°C.

Модифицированную пластинку и навеску комплекса 0.05 г [Ir(COD)(IMes)Cl] (синтезированного по методике [27]) помещали в колбу и сушили в вакууме 30 мин. Далее колбу заполняли аргоном и добавляли 2 мл дегазированного и обезвоженного бензола. Реакционную смесь выдерживали 1 ч, после чего образец извлекали, промывали бензолом и сушили в вакууме. Аналогичную процедуру проводили с комплексом [Rh(COD)(IMes)Cl] (синтезированным по методике [28]).

Таблица 1. Обозначение и состав образцов модельных моноцентровых катализаторов

| Образец | Носитель | Линкер | Комплекс |
|-------------|---------------------------|--|-----------------|
| Ir/L(P)/ox | Si-SiO ₂ (ox) | Ph ₂ P–C ₂ H ₄ –Si– | Ir(COD)(IMes)Cl |
| Ir/L(P)/nat | Si-SiO ₂ (nat) | Ph ₂ P–C ₂ H ₄ –Si– | Ir(COD)(IMes)Cl |
| Rh/L(P)/ox | Si-SiO ₂ (ox) | Ph ₂ P–C ₂ H ₄ –Si– | Rh(COD)(IMes)Cl |
| Rh/L(P)/nat | Si-SiO ₂ (nat) | Ph ₂ P–C ₂ H ₄ –Si– | Rh(COD)(IMes)Cl |

Применение метода РФЭС для исследования модельных моноцентровых катализаторов

Для регистрации спектров РФЭС использовали спектрометр SPECS (Германия), оснащенный анализатором PNOIBOS-150 и 9-канальным детектором. Возбуждение фотоэмиссии осуществляли немонахроматизированным рентгеновским излучением AlK_{α} с энергией квантов $h\nu = 1486.6$ эВ. Перед регистрацией спектров шкалу энергий связи ($E_{св}$) калибровали по положению линий $Au4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$ в спектрах металлических золота и меди (фольги), энергии связи для которых равны 84.0 и 932.7 эВ соответственно [29]. Спектры РФЭС записывали при энергии пропускания спектрометра 20 эВ с шагом 0.1 эВ. Чтобы минимизировать воздействие рентгеновского излучения на комплексы, время регистрации в каждом из анализируемых спектральных регионов было ограничено 20 мин. Анализ спектров с определением параметров отдельных линий производили с помощью программы XPSPeak 4.1 [30] после вычитания из спектрального контура фона, задаваемого функцией Ширли. При определении энергий связи в качестве внутреннего стандарта принимали значение $E_{св}$ линии $Si2p$ диоксида кремния, равное 103.7 эВ (кварц) [29]. Атомные отношения химических элементов рассчитывали из интенсивностей соответствующих линий с учетом факторов атомной чувствительности из справочника [29]. При оценке атомных отношений образцов, приготовленных на пластинках $Si-SiO_2(nat)$, учитывали вклад плазмона ($E_{св} \sim 117$ эВ) в интенсивность линии $Si2p$ элементарного кремния [31].

Применение метода ЯМР для исследования модельных катализаторов

Спектры ЯМР 1H регистрировали на ЯМР-спектрометре AV 300 (“Bruker”, Германия) с напряженностью постоянного магнитного поля 7.1 Тл (ларморовская частота протонного резонанса 300.13 МГц). Все эксперименты проводили в стандартной 10-мм ЯМР-ампуле с завинчивающейся крышкой (ЯМР-ампула Wilmad®, z271977, “Merck”). Параводород ($p-H_2$) получали пропусканием газообразного водорода (99.99%) через ячейку с катализатором орто-пара-конверсии ($FeOON$, 371254, “Merck”) при 21 К в гелиевом криостате замкнутого цикла (“КриоПрибор”, Россия). В этих условиях содержание $p-H_2$ составляло 99%. Скорость потока пропена и $p-H_2$ (в соотношении 1 : 4) контролировали с помощью ротаметра PMR 1-015033 (“Aalborg”, США).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование методом РФЭС молекул линкера, закрепленного на окисленных кремниевых пластинках

На рис. 2 приведены спектры РФЭС исходных кремниевых пластинок $Si-SiO_2(ox)$ (рис. 2а, спектр I) и $Si-SiO_2(nat)$ (рис. 2б, спектр I), записанные в регионе $Si2p$. Спектр пластинки $Si-SiO_2(ox)$ со специально сформированным на ее поверхности слоем диоксида кремния в данном регионе характеризуется одной симметричной линией, энергия связи которой (103.7 эВ) в дальнейшем использована для корректировки значений энергий связи остальных линий. В спектре пластинки $Si-SiO_2(nat)$ помимо упомянутой линии, принадлежащей SiO_2 , обнаруживаются еще две линии с $E_{св} = 99.4$ и 100.1 эВ. Первая из них принадлежит элементарному кремнию Si^0 [31–33], тогда как вторая линия может быть отнесена к слою нестехиометрического оксида SiO_x , расположенного на границе раздела между Si^0 и SiO_2 [31, 32, 34]. Линия с энергией связи 99.7 эВ в спектре окисленной пластинки была также зарегистрирована в работе [35]. Она имела несимметричную форму, указывающую на присутствие дополнительного состояния с большей величиной $E_{св}$, которое могло быть, как и в нашем случае, нестехиометрическим оксидом кремния. Согласно измерениям, выполненным в работе [31], величина энергии связи ~ 100 эВ формально соответствует заряду атомов кремния Si^+ . Линии с $E_{св} = 99.4$ и 100.1 эВ проявляются в спектре носителя $Si-SiO_2(nat)$ по причине малой толщины поверхностного слоя SiO_2 , недостаточной для полной экранировки сигнала от более глубоко лежащих слоев. Кислород в спектрах пластинок обоих типов представлен единственной симметричной линией $O1s$ с энергией связи 533.0 эВ. Спектры $O1s$ для $Si-SiO_2(ox)$ и $Si-SiO_2(nat)$ не имеют различий по причине того, что число атомов кремния, связанных с каждым из атомов кислорода в структуре оксидов SiO_x , в широком диапазоне вариации x изменяется мало, сохраняя значение, близкое к 2 [32].

Как известно из многочисленных исследований, взаимодействие SiO_2 с реагентами, содержащими группы $-Si(OR)_n$, протекает с отщеплением OR -групп и образованием на поверхности оксида связей $Si-O-Si$, что позволяет таким образом фиксировать фрагмент молекулы-линкера на твердом носителе [16, 18, 35]. В нашем случае это должно приводить к появлению на поверхности SiO_2 групп $Ph_2P-(CH_2)_2-Si-$, характеризуемых в спектрах РФЭС линиями $P2p$ (рис. 3), а также дополнительной линией $Si2p$ (рис. 2) от атомов кремния, первоначально входивших в состав мо-

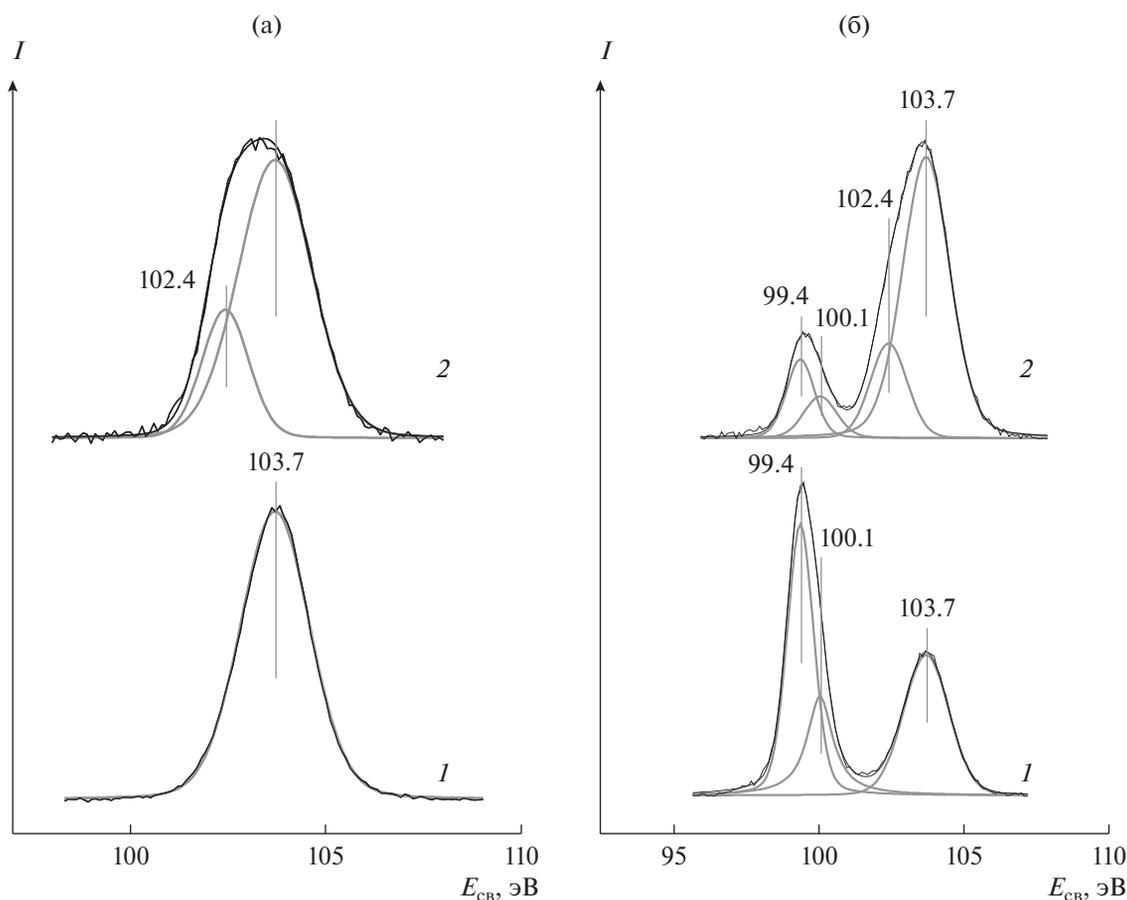


Рис. 2. Спектры РФЭС в регионе $\text{Si}2p$ для кремниевых пластинок $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (а) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (б) до (1) и после (2) нанесения на их поверхность линкерной цепи $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Ph})_2$.

лекулы-линкера и сохранивших связь $\text{Si}-\text{C}$. Если предположить, что стехиометрическое соотношение $\text{P} : \text{Si} = 1$ во фрагменте сохраняется, то интенсивность данной дополнительной линии $\text{Si}2p$ может быть рассчитана из интегральной интенсивности линий $\text{P}2p$, что и было использовано нами при анализе спектров 2 на рис. 2а и 2б. В рамках этого предположения было показано, что в спектрах, принадлежащих образцам L(P)/ox и L(P)/nat , атому кремния линкерной цепи принадлежит линия с энергией связи 102.4 эВ. Согласно данным, опубликованным в работе [31], данная величина формально отвечает заряду на атомах кремния Si^{3+} .

Спектры РФЭС в регионе $\text{P}2p$ для систем L(P)/ox (рис. 3а, спектр 2) и L(P)/nat (рис. 3б, спектр 2) демонстрируют присутствие двух различных состояний фосфора, характеризующихся величинами энергии связи $E_{\text{cb}}(\text{P}2p_{3/2}) = 130.9$ и $132.8-132.9$ эВ. Принимая во внимание тот факт, что энергия связи уровня $\text{P}2p_{3/2}$ в молекулах со схожим химическим окружением атомов фосфора, например, в Ph_3P и $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$, равна 131.1 эВ [36], первую из наблюдаемых линий следует

отнести к Ph_2P -группам. Поскольку значение энергии связи у более интенсивной линии близко к величине $E_{\text{cb}}(\text{P}2p_{3/2}) = 132.6$ эВ, определенной для $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ [36, 37], можно предположить присоединение кислорода к атомам фосфора в процессе приготовления образцов L(P)/Si-SiO_2 . В работе [36] было показано, что при взаимодействии трициклогексилфосфина с покрытой атомами кислорода поверхностью родия атомы фосфора связываются с адсорбированными атомами кислорода, и при этом линия $\text{P}2p_{3/2}$ приобретает энергию связи 132.7 эВ, которая практически совпадает с величиной, регистрируемой в нашем случае. В связи со сказанным линия 132.8–132.9 эВ может быть отнесена также к атомам фосфора, сохранившим все исходные связи с фенильными и алкильной группами, но при этом образовавшими дополнительную координационную связь с кислородом на поверхности SiO_2 .

В табл. 2 приведены значения энергий связи линий, наблюдаемых в спектрах РФЭС исследованных образцов, а также атомные отношения химических элементов, входящих в их состав. Из

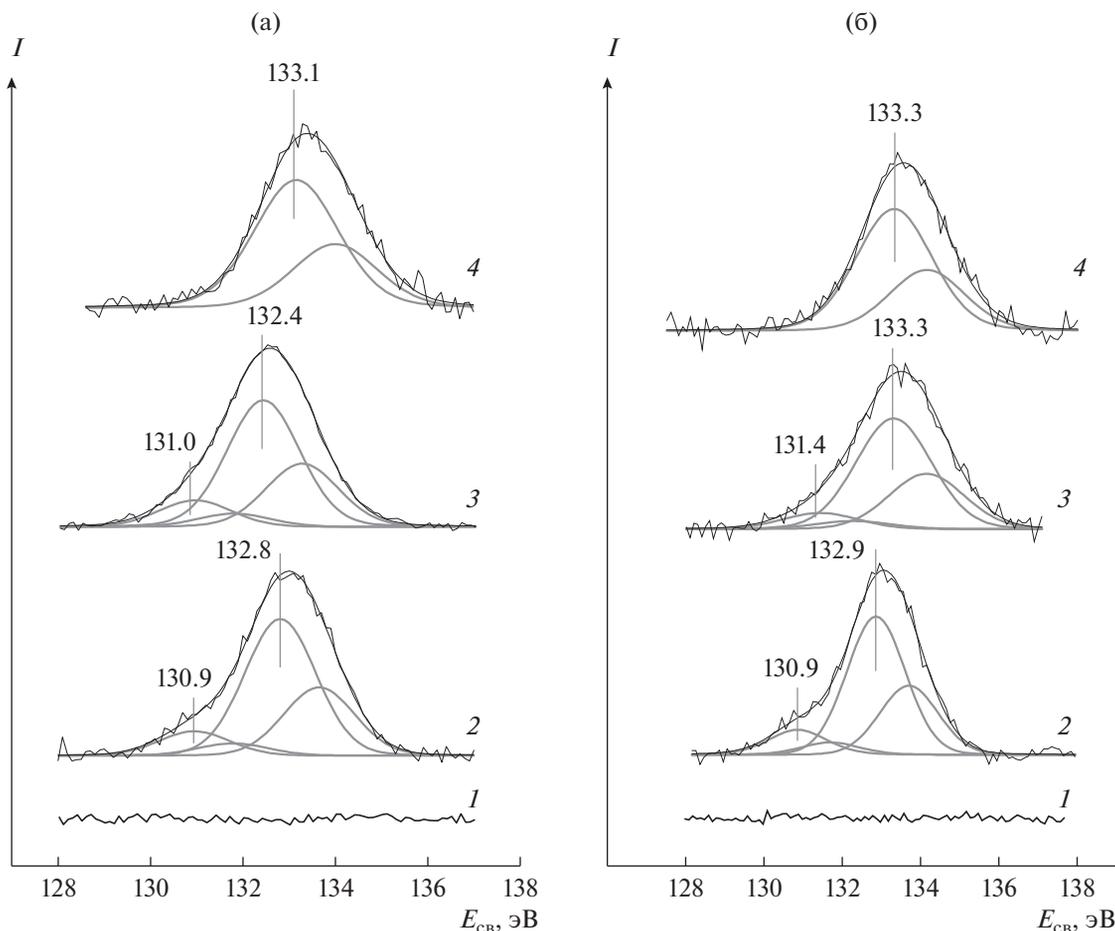


Рис. 3. Спектры РФЭС в регионе $P2p$ для кремниевых пластинок $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ (а) и $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$ (б) до (1) и после (2) нанесения на их поверхность линкера и последующего закрепления комплексов $\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}$ (3) и $\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}$ (4).

атомных отношений $[\text{P}]/[\text{Si-SiO}]$, рассчитанных с учетом только линий $\text{Si}2p$ от носителя, была выполнена оценка количества линкера, закрепленного при нанесении. Как оказалось, на поверхности $\text{Si-SiO}_2(\text{ox})$ концентрация линкера существенно выше, чем на поверхности $\text{Si-SiO}_2(\text{nat})$, что может быть связано с определенным влиянием элементарного кремния на процесс закрепления линкера в случае ультратонкой пленки SiO_2 .

Закрепление комплексов $\text{Ir}(\text{I})$ и $\text{Rh}(\text{I})$ на $\text{L}(\text{P})/\text{SiO}_2$

В работе было выполнено закрепление комплексов $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ и $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ к линкерным цепочкам модифицированных носителей $\text{L}(\text{P})/\text{ox}$ и $\text{L}(\text{P})/\text{nat}$. Вхождение в состав образца комплексов сопровождается появлением в спектрах РФЭС линий $\text{Ir}4f$ и $\text{Rh}3d$, а также линий $\text{Cl}2p$ и $\text{N}1s$.

На рис. 4а показаны спектры в регионе $\text{Ir}4f$ для образцов, полученных закреплением комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$. Здесь же приведен спектр ис-

ходного комплекса, нанесенного на держатель спектрометра РФЭС в виде порошка. Все спектры на рис. 4а содержат одну дублетную линию $\text{Ir}4f_{7/2}-\text{Ir}4f_{5/2}$ со спин-орбитальными компонентами симметричной формы. В исходном комплексе энергия связи $E_{\text{св}}(\text{Ir}4f_{7/2})$ равна 61.2 эВ, что характерно для иридия в степени окисления Ir^{1+} [21, 38–40]. Видно, что в образцах с иридиевым комплексом, нанесенным на $\text{L}(\text{P})/\text{ox}$ (рис. 4а, спектр 3) и $\text{L}(\text{P})/\text{nat}$ (рис. 4а, спектр 5), линия $\text{Ir}4f$ смещается в направлении более высоких значений $E_{\text{св}}$ на 0.2 и 1.1 эВ соответственно, по-видимому, вследствие изменений, происходящих в координационной сфере иридия в результате его связывания с фосфором Ph_2P -группы линкерной цепи. Величины атомных отношений $[\text{Ir}]/[\text{P}]$ (табл. 3) свидетельствуют о том, что лишь часть цепочек на поверхности носителя оказывается связанной с комплексом.

На рис. 4б приведены спектры $\text{Rh}3d$ исходного комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ (спектр 1) и образцов, в которых данный комплекс иммобилизован на модифицированных поверхностях SiO_2

Таблица 2. Энергии связи линий и атомные отношения элементов, определенные из спектров РФЭС кремниевых пластинок до и после нанесения на их поверхность линкера

| Образец | Si2p | P2p | | | O1s | |
|---------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| | $E_{св}$, эВ | $E_{св}$, эВ | ПШПВ, эВ | [P]/[Si-SiO] ^a | $E_{св}$, эВ | [O]/[Si-SiO] ¹ |
| Si-SiO ₂ (ox) | 103.7 | линия P2p отсутствует | | | 533.0 | 2.00 |
| L(P)/ox | 103.7 (носитель) | линия P2p отсутствует | | | 533.0; 531.0 | 2.50 |
| | 102.4 (линкер) | 130.9 132.8 | 1.81 | 0.249 0.044 | линия O1s отсутствует | |
| Si-SiO ₂ (nat) | 103.7; 99.4; 100.1 | линия P2p отсутствует | | | 533.0 | 1.94 |
| L(P)/nat | 103.7; 99.4; 100.1 (носитель) | линия P2p отсутствует | | | 533.1; 531.0 | 2.16 |
| | 102.4 (линкер) | 130.9 132.9 | 1.76 | 0.149 0.029 | линия O1s отсутствует | |

^a По отношению к суммарной концентрации кремния, исключая кремний, входящий в состав линкера.

Таблица 3. Энергии связи линий Ir4f_{7/2}, Rh3d_{5/2}, P2p_{3/2}, и атомные отношения [Ir]/[P] и [Rh]/[P], определенные для комплексов [M(COD)(IMes)Cl] в исходном состоянии и нанесенных на Si-SiO₂

| Образец | $E_{св}(P2p_{3/2})$, эВ | ПШПВ(P2p _{3/2}), эВ | [P]/[Si-SiO] ^a | $E_{св}(Ir4f_{7/2})$, эВ | [Ir]/[P] | $E_{св}(Rh3d_{5/2})$, эВ | [Rh]/[P] |
|-------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|
| [Ir(COD)(IMes)Cl] | линия P2p отсутствует | | | 61.2 | P2p отсут- ствует | линии Rh3d и P2p отсут- ствуют | |
| Ir/L(P)/ox | 131.0 ^b | не определена | 0.174 | линия Ir4f отсутствует | | линии Rh3d и P2p отсут- ствуют | |
| | 132.4 ^b | 1.86 | 0.826 | 61.4 | 0.236 | | |
| Ir/L(P)/nat | 131.4 ^b | не определена | 0.127 | линия Ir4f отсутствует | | линии Rh3d и P2p отсут- ствуют | |
| | 133.3 ^b | 2.27 | 0.873 | 62.3 | 0.10 | | |
| [Rh(COD)(IMes)Cl] | линии Ir4f и P2p отсутствуют | | | | | 307.7 309.5 | P2p отсут- ствует |
| Rh/L(P)/ox | 133.1 | 2.15 | 1.000 | линии Ir4f и P2p отсутствуют | | 307.7 | 0.093 |
| Rh/L(P)/nat | 133.3 | 2.29 | 1.000 | линии Ir4f и P2p отсутствуют | | 307.9 | 0.061 |

^a По отношению к суммарной концентрации кремния, исключая кремний, входящий в состав линкера.

^b Линия P2p принадлежит Rh₂P-группам, не связанным с Ir(I).

^c Линия P2p принадлежит Rh₂P-группам, связанным с Ir(I).

(спектры 3, 4 и 6, 7). Спектры представлены после вычитания фоновой линии, включающей в себя пики потерь энергии C1s-фотоэлектронов, расположенные в диапазоне 300–330 эВ на шкале энергий связи [41, 42]. Фоновые линии были взяты из спектров образцов L(P)/ox (рис. 4б, спектр 2) и L(P)/nat (рис. 4б, спектр 5), не содержащих комплекса родия. В исходном порошкообразном комплексе $E_{св}(Rh3d_{5/2})$ равна 307.7 эВ, что отвечает степени окисления Rh¹⁺ (рис. 4б, спектр 1) [38, 43–51]. Кроме этого состояния, которое является

основным, анализ спектрального контура указывает на присутствие еще одной дублетной линии Rh3d_{5/2}–Rh3d_{3/2} с $E_{св}(Rh3d_{5/2}) = 309.5$ эВ, которое может принадлежать родию в более высокой степени окисления (Rh²⁺) [38, 43, 44]. Вклад данного состояния в общее содержание родия составляет не более 10%.

После закрепления комплекса родия на поверхности носителя через линкер в спектре РФЭС регистрируется только одна линия Rh3d, принадлежащая состоянию Rh¹⁺ и характеризующаяся энергией

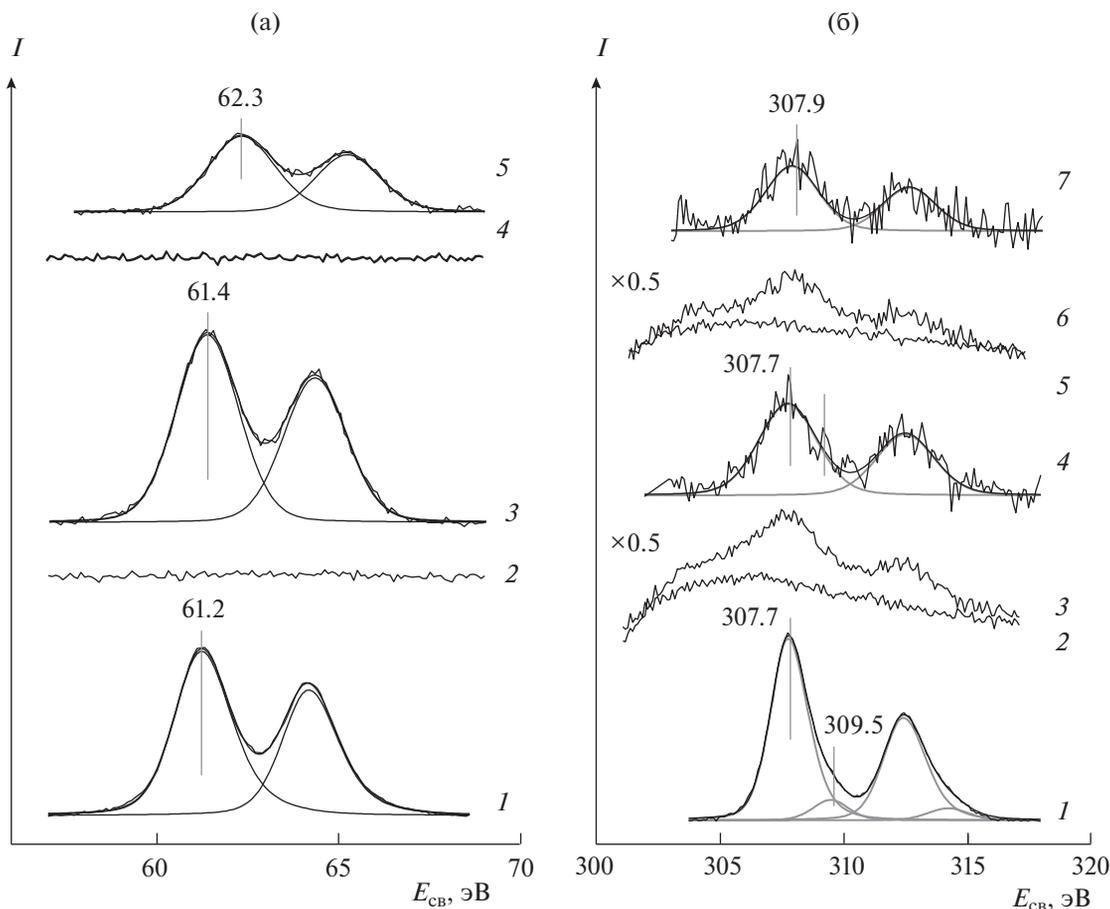


Рис. 4. а – Спектры РФЭС в регионе Ir4f комплекса [Ir(COD)(IMes)Cl] в исходном состоянии (1) и в составе образцов моноцентровых катализаторов, приготовленных на носителях Si-SiO₂(ox) (3) и Si-SiO₂(nat) (5). Спектры 2 и 4 записаны для пластинок Si-SiO₂(ox) (2) и Si-SiO₂(nat) (4) с нанесенным на их поверхность линкером. б – Спектры РФЭС в регионе Rh3d комплекса [Rh(COD)(IMes)Cl] в исходном состоянии (1) и в составе образцов моноцентровых катализаторов, приготовленных на носителях Si-SiO₂(ox) (3, 4) и Si-SiO₂(nat) (6, 7). Спектры 4 и 7 получены после вычитания фоновых линий, зарегистрированных для пластинок Si-SiO₂(ox) (2) и Si-SiO₂(nat) (5) с нанесенным на их поверхность линкером.

связи $E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2}) = 307.7\text{--}307.9$ эВ (рис. 4б, спектры 4 и 7). Концентрация комплекса родия, достигаемая на поверхности носителя, которая оценивается атомным отношением [Rh]/[P], т.е. долей линкеров, задействованных в связывании молекул комплекса, существенно ниже, чем при закреплении аналогичного комплекса иридия (табл. 3).

На рис. 5 представлены спектры РФЭС в регионе Cl2p для комплексов Ir (рис. 5а) и Rh (рис. 5б) в исходном порошкообразном состоянии (спектр 1) и закрепленных на поверхности диоксида кремния через линкер (спектры 3 и 5). Значения энергий связи компонента Cl2p_{3/2} и атомные отношения [Cl]/[Ir] и [Cl]/[Rh] приведены в табл. 4. В свободном комплексе [Ir(COD)(IMes)Cl] величина $E_{\text{св}}(\text{Cl}2p_{3/2}) = 198.1$ эВ (рис. 5а, спектр 1) соответствует односвязной координации анионов хлорид-ионов: в зависимости от донорно-акцепторных свойств остальных лигандов в комплексах Ir¹⁺

она варьирует в диапазоне от 197.7 до 198.4 эВ [52]. Ранее нами при исследовании адсорбции [Ir(COD)(IMes)Cl] на высокоориентированном пиролитическом графите (ВОПГ) было обнаружено, что линия Cl2p_{3/2} иона Cl⁻ с односвязной координацией монотонно смещается по мере заполнения поверхности ВОПГ от 197.7 до 198.2 эВ [40]. Атомное отношение [Cl]/[Ir], рассчитанное из интенсивностей фотоэмиссионных линий Cl2p и Ir4f, близко к ожидаемому из стехиометрии комплекса (табл. 4). После закрепления [Ir(COD)(IMes)Cl] значительных изменений в регионе Cl2p не происходит (рис. 5а, спектры 3, 5, табл. 4). Энергия связи $E_{\text{св}}(\text{Cl}2p_{3/2})$ в комплексе на носителе с естественным оксидным слоем остается практически такой же, тогда как на носителе Si-SiO₂(ox) она уменьшается на ~0.5 эВ. Как следует из атомных отношений, приведенных в табл. 4,

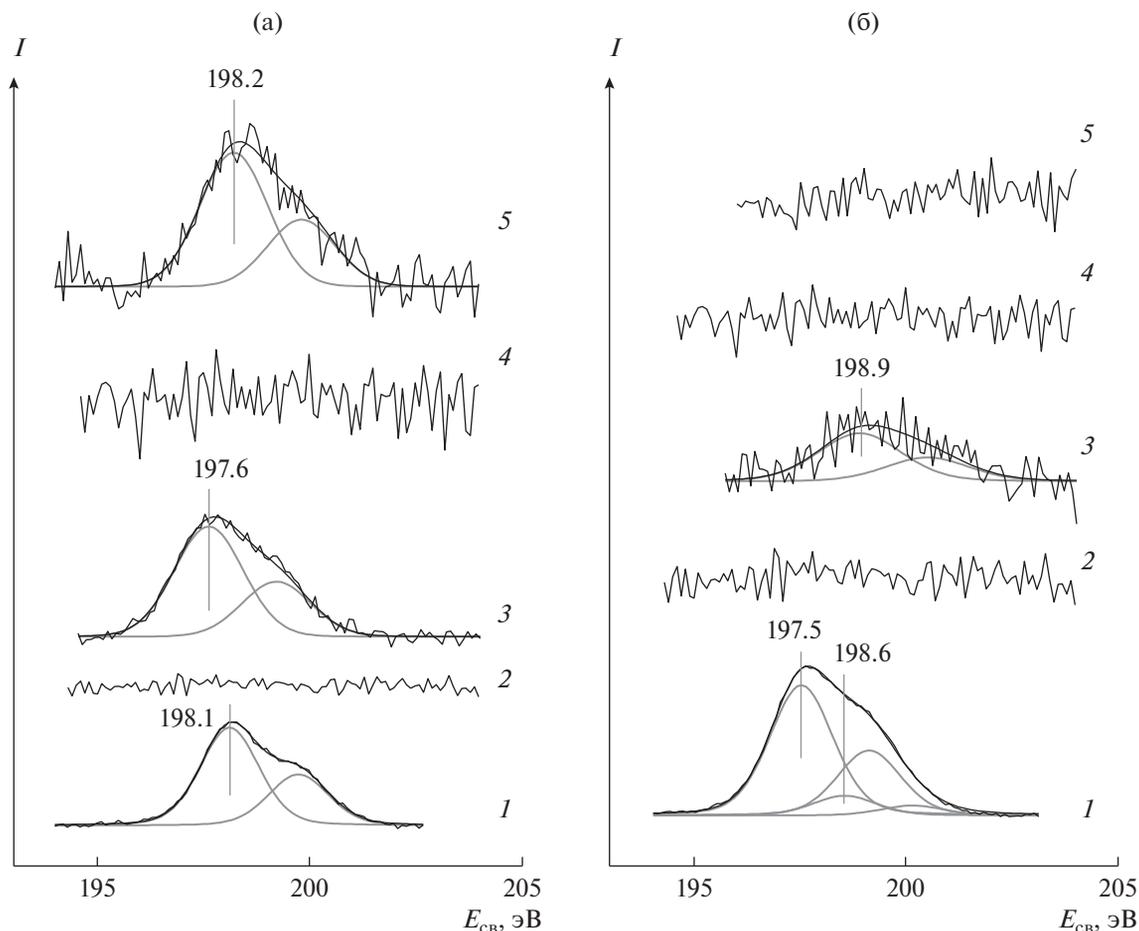


Рис. 5. Спектры РФЭС в регионе $Cl2p$ комплексов $[Ir(COD)(IMes)Cl]$ (а) и $[Rh(COD)(IMes)Cl]$ (б) в исходном состоянии (1) и в составе образцов моноцентровых катализаторов, нанесенных на $Si-SiO_2(ox)$ (3) и $Si-SiO_2(nat)$ (5). Спектры 2 и 4 записаны для пластинок $Si-SiO_2(ox)$ (2) и $Si-SiO_2(nat)$ (4) с нанесенным на их поверхность линкером.

хлор после иммобилизации данного комплекса на носителе из системы не уходит.

Спектр исходного комплекса $[Rh(COD)(IMes)Cl]$ описывается двумя дублетными линиями с энергиями связи компонента $Cl2p_{3/2}$, равными 197.5 и 198.6 эВ (рис. 5б, спектр 1). Линия с меньшей энергией связи и большей интенсивностью при-

надлежит односвязно координированным ионам Cl^- [52, 53]. Отнесение второй дублетной линии носит дискуссионный характер. Можно предположить, что часть ионов Cl^- помимо координационной связи с катионом Rh^+ дополнительно образует водородную связь с молекулами воды, которые присутствуют в качестве примеси в анализируемом

Таблица 4. Энергии связи линий $Cl2p_{3/2}$ и атомные отношения $[Cl]/[Ir]$ и $[Cl]/[Rh]$, определенные для комплексов $[M(COD)(IMes)Cl]$ в исходных состояниях и нанесенных на $Si-SiO_2$

| Образец | $E_{cb}(Cl2p_{3/2})$, эВ | $[Cl]/[Ir]$, $[Cl]/[Rh]$ |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| $[Ir(COD)(IMes)Cl]$ | 198.1 | 0.95 |
| $Ir/L(P)/ox$ | 197.6 | 1.14 |
| $Ir/L(P)/nat$ | 198.2 | 1.35 |
| $[Rh(COD)(IMes)Cl]$ | 198.1 | 0.09 |
| | 199.4 | 0.83 |
| $Rh/L(P)/ox$ | 198.9 | 0.41 |
| $Rh/L(P)/nat$ | линия $Cl2p$ отсутствует | 0.00 |

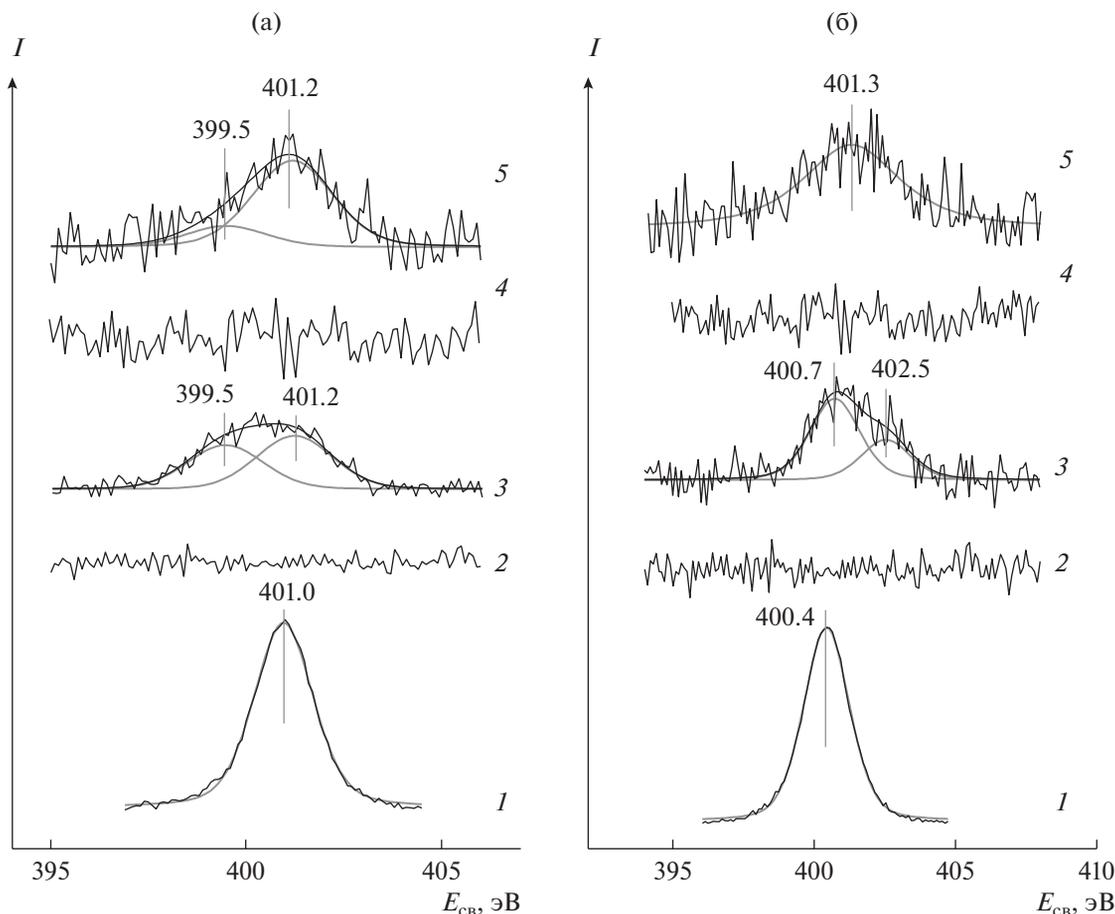


Рис. 6. Спектры РФЭС в регионе N1s комплексов [Ir(COD)(IMes)Cl] (а) и [Rh(COD)(IMes)Cl] (б) в исходном состоянии (1) и в составе образцов моноцентровых катализаторов, нанесенных на Si-SiO₂(ox) (3) и Si-SiO₂(nat) (5). Спектры 2 и 4 записаны для пластинок Si-SiO₂(ox) (2) и Si-SiO₂(nat) (4) с нанесенным на их поверхность линкером.

порошкообразном образце. В пользу этого свидетельствует наблюдаемая в спектре линия O1s (~532 эВ). Образование водородных связей с участием ионов Cl⁻ приводит к оттягиванию электронной плотности от атома хлора и, соответственно, к увеличению энергии связи $E_{CB}(Cl2p_{3/2})$ [53]. Принимая во внимание наличие в регионе Rh3d линии с $E_{CB}(Rh3d_{5/2}) = 309.5$ эВ, которая отвечает родию в степени окисления Rh²⁺, а также тот факт, что $E_{CB}(Cl2p_{3/2})$ координированного Cl⁻-иона возрастает с увеличением заряда центрального иона, можно предположить, что вторая линия Cl2p в спектре РФЭС принадлежит Cl⁻-ионам, координированным катионами Rh²⁺ [38, 52].

При иммобилизации комплекса [Rh(COD)(IMes)Cl] на пластинке Si-SiO₂(ox) теряется более половины исходного хлора (рис. 5б, спектр 3, табл. 4). При этом линия Cl2p_{3/2} приобретает энергию связи, которая существенно больше (198.9 эВ), чем у односвязного Cl⁻ в исходном комплексе. Возможно, при закреплении ком-

плекса происходит отщепление иона хлора с последующей его адсорбцией на поверхности носителя или связыванием фрагментом молекулы линкера. В работе [54] сообщалось, что адсорбированные на поверхности TiO₂(110) Cl⁻-ионы, образующиеся в результате диссоциации комплекса [Rh₂(CO)₄(μ²-Cl)₂], имеют $E_{CB}(Cl2p_{3/2}) = 198.3$ эВ, что сопоставимо с величиной, полученной в нашем случае. В РФЭС комплексов родия и других металлов внешнесферные хлорид-ионы характеризуются линией Cl2p с энергией связи $E_{CB}(Cl2p_{3/2}) \leq 198.4$ эВ [52]. При закреплении комплекса на L(P)/Si-SiO₂(nat) хлор не обнаруживается.

На рис. 6 показаны РФЭС спектры в регионе N1s для комплексов [Ir(COD)(IMes)Cl] (рис. 6а) и [Rh(COD)(IMes)Cl] (рис. 6б). Значения энергии связи $E_{CB}(N1s)$ и атомные отношения [N]/[Ir] и [N]/[Rh] приведены в табл. 5. В исходном состоянии комплексы характеризуются одной симметричной линией с энергией связи 401.0 (рис. 6а, спектр 1) и 400.4 эВ (рис. 6б, спектр 1), что свиде-

Таблица 5. Энергии связи линий N1s и атомные отношения [N]/[Ir] и [N]/[Rh], определенные для комплексов [Ir(COD)(IMes)Cl] и [Rh(COD)(IMes)Cl] в исходном состоянии и нанесенных на Si-SiO₂

| Образец | $E_{св}(N1s)$, эВ | [N]/[Ir], [N]/[Rh] |
|-------------------|--------------------|--------------------|
| [Ir(COD)(IMes)Cl] | 401.0 | 2.16 |
| Ir/L(P)/ox | 399.5 | 0.60 |
| | 401.2 | 0.72 |
| Ir/L(P)/nat | 399.5 | 0.32 |
| | 401.2 | 1.30 |
| [Rh(COD)(IMes)Cl] | 400.4 | 1.80 |
| Rh/L(P)/ox | 400.7 | 3.28 |
| | 402.5 | 1.63 |
| Rh/L(P)/nat | 401.3 | 7.87 |

тельствует о равноценности атомов азота в имидазольном фрагменте в полном соответствии со строением молекулы комплекса (рис. 1). Близкое значение $E_{св}(N1s) = 401.1$ эВ было получено для производных имидазола, адсорбированных на поверхности золота [55]. Атомное отношение [N]/[Ir] в исходных комплексах близко к стехиометрическому значению 2 (табл. 5).

При закреплении комплекса иридия на носителе в спектре N1s происходят существенные изменения. В этом случае исходная линия (401.0 эВ) расщепляется с появлением дополнительной компоненты с энергией связи 399.5 эВ (рис. 6а, спектры 3, 5). Такой результат можно объяснить, предположив, что, либо атомы азота у лиганда IMes становятся неэквивалентными, либо в дополнение к молекулам IMes, координированным к центральному иону обычным способом, в системе появляются молекулы с иным характером связывания. Общее атомное отношение [N]/[Ir] при этом уменьшается в ~1.3–1.6 раз по сравнению с исходным комплексом (табл. 5). По-видимому, в процессе нанесения комплекса у части молекул происходит отщепление N-содержащего лиганда с удалением его из системы.

При закреплении комплекса родия спектр в регионе N1s также изменяется (рис. 6б, спектры 3, 5). В образце Rh/L(P)/ox исходная линия расщепляется на две с энергиями связи 400.7 и 402.5 эВ (рис. 6б, спектр 3), тогда как в образце Rh/L(P)/nat линия уширяется и смещается на ~1 эВ в направлении больших энергий связи (рис. 6б, спектр 5). Наиболее существенным (и неожиданным) изменением в спектре N1s является многократное увеличение атомного отношения [N]/[Rh] (табл. 5), которое, по-видимому, связано с разложением значительной части молекул комплекса в процессе его нанесения и последующей адсорбцией об-

разующихся при этом N-содержащих фрагментов на поверхности носителя.

Каталитическая активность модельных моноцентровых систем

Каталитические свойства иммобилизованных соединений тестировались в газофазном гидрировании пропена параводородом (п-Н₂). В этих экспериментах гидрирование проводили в сильном магнитном поле ЯМР-спектрометра 7.1 Тл (протокол PASADENA – parahydrogen and synthesis allow dramatic enhancement of nuclear alignment [56]) при температуре до 120°C и атмосферном давлении. Пластинку с катализатором помещали модифицированной стороной вверх на дно стандартной 10-мм ЯМР-ампулы. Поток смеси реагентов (пропен/п-Н₂ в соотношении 1/4) подавали на поверхность пластинки через стеклянный капилляр, расположенный над ней на расстоянии ~2–3 мм. Спектры ЯМР ¹H реакционной смеси, демонстрирующие эффект индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ), записывали с использованием стандартной одноимпульсной последовательности с 45° регистрирующим импульсом; спектры ЯМР ¹H в тепловом равновесии – с 90° регистрирующим импульсом.

При температуре 120°C синтезированные иммобилизованные системы проявили каталитическую активность, что устанавливается благодаря появлению в спектрах ЯМР ¹H сигналов пропана (рис. 7). Видно, что активность у всех изученных образцов невысока, в частности, конверсия пропена в пропан не превышала 1%. По всей видимости, это связано с тем, что число активных центров в образцах, нанесенных на плоскую поверхность пластинок Si-SiO₂ и, соответственно, принимающих участие в реакции, крайне мало. Регистрация спектров ЯМР ¹H при скорости потока реагента 2.2 мл/с показала наличие характерных противофазных сигналов эффекта PASADENA (рис. 7). Наличие сигналов ИППЯ указывает на наличие парного присоединения молекулярного водорода в ходе гидрирования пропена на изученных катализаторах. Следует отметить, что в условиях теплового равновесия из-за небольшой конверсии пропена (менее 1%) сигналы от продуктов в спектрах ЯМР ¹H имеют низкую интенсивность, что осложняет точное определение усиления сигнала ЯМР (УС). Дополнительно УС занижается из-за присутствия в пропене примеси пропана, так как происходит завышение интенсивности равновесного сигнала группы CH₃ пропана, образовавшегося в реакции. Таким образом, реальная величина УС намного больше. Усиления сигнала ЯМР, рассчитанные для CH₃-группы пропана, представлены в табл. 6.

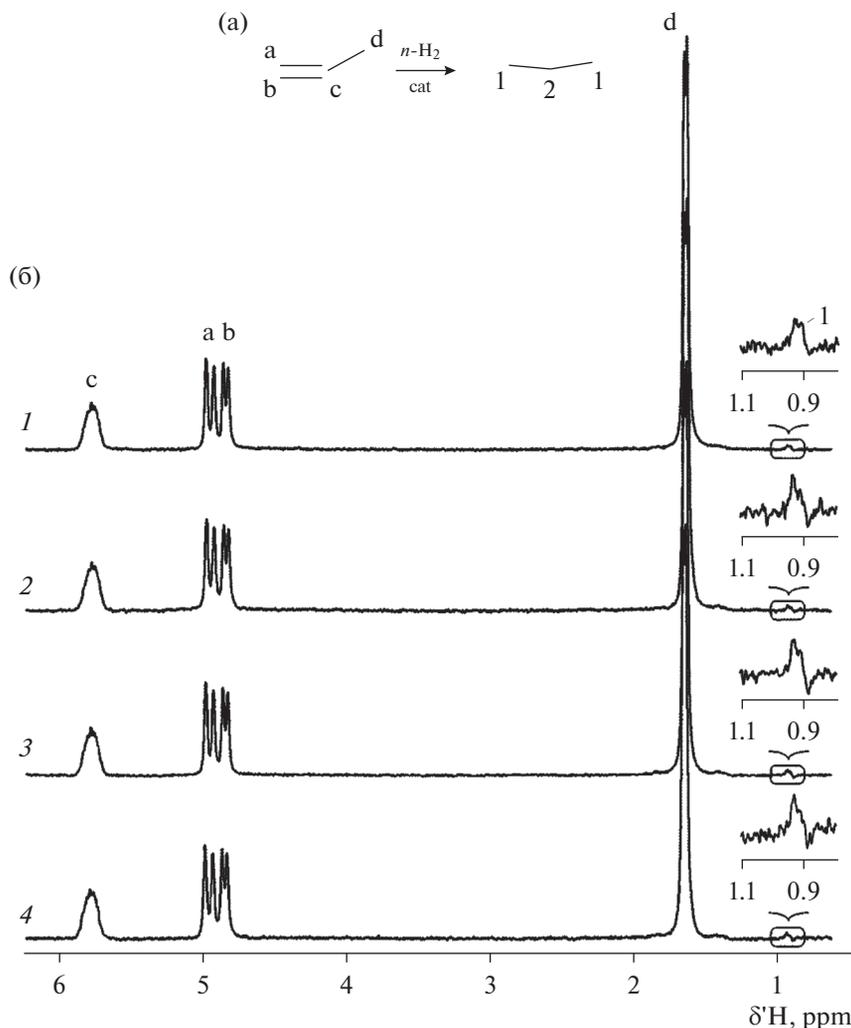


Рис. 7. а – Схема реакции гидрирования пропена. б – Спектры ЯМР ^1H реакционной смеси, полученной при гидрировании пропена параводородом ($n\text{-H}_2$) на модельных катализаторах Ir/L(P)/ox (1), Ir/L(P)/nat (2), Rh/L(P)/ox (3), Rh/L(P)/nat (4). Все эксперименты проводили при 120°C , потоке газовой смеси 2.2 мл/с и атмосферном давлении.

Представляло интерес сравнить активности, демонстрируемые исследуемыми катализаторами в реакции гидрирования пропена. Чтобы произвести такое сравнение, для каждого образца катализатора необходимо оценить две величины, од-

на из которых линейно зависит от скорости реакции, а другая задается концентрацией активных центров Ir^+ или Rh^+ , участвующих в реакции. В нашем случае в качестве первой величины можно использовать интенсивность усиленного сигнала

Таблица 6. Оценка эффективности каталитического действия образцов модельных моноцентровых катализаторов в реакции гидрирования пропена параводородом

| Образец | УС | Интенсивность усиленного сигнала ЯМР, отн. ед. | [M]/[Si-O] | Эффективность, отн. ед. |
|-------------|------------|--|------------|-------------------------|
| Ir/L(P)/ox | ~5 | 34000 | 0.233 | 0.15×10^6 |
| Ir/L(P)/nat | 20 ± 5 | 83000 | 0.0364 | 2.3×10^6 |
| Rh/L(P)/ox | 15 ± 5 | 93000 | 0.0136 | 6.8×10^6 |
| Rh/L(P)/nat | 20 ± 5 | 57000 | 0.0072 | 7.9×10^6 |

ЯМР (интенсивность сигнала ИППЯ) в условиях стационарного протекания реакции. Концентрацию активных центров можно найти из данных РФЭС, рассчитав атомные отношения $[M]/[Si-O]$, где $M = Ir$ или Rh , а $[Si-O]$ отвечает атомам кремния в составе носителя $Si-SiO_2(ox)$ или $Si-SiO_2(nat)$. Отношение интенсивности усиленного сигнала ЯМР к величине $[M]/[Si-O]$ было определено как эффективность действия катализатора в реакции гидрирования пропена параводородом, которая, по нашему мнению, должна коррелировать с активностью катализаторов. Рассчитанные из экспериментальных данных эффективности приведены в табл. 6. Видно, что исследованные в работе катализаторы могут быть выстроены в следующий ряд в соответствии с демонстрируемой ими активностью: $Rh/L(P)/nat > Rh/L(P)/ox > Ir/L(P)/nat \gg Ir/L(P)/ox$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее значимый результат настоящей работы, по нашему мнению, состоит в успешном синтезе модельных моноцентровых катализаторов на основе металлокомплексов, иммобилизованных на плоской поверхности кремниевых пластинок, покрытых слоем SiO_2 . Модельные системы, приготовленные на таких планарных носителях, широко используются в исследованиях, выполненных спектральными методами (РФЭС) [23], поскольку, в отличие от пористых носителей, для них можно добиться в зоне, доступной для анализа, высокой локальной концентрации активного компонента, роль которого в данном случае выполняет комплекс $Ir(I)$ или $Rh(I)$. Вместе с тем существенный недостаток таких систем — их низкая активность, обусловленная небольшим общим содержанием активных центров, участвующих в катализе. В этой связи демонстрация модельными образцами, полученными в настоящей работе, активности в реакции гидрирования пропена, хоть и относительно невысокой, также представляет важный результат и указывает на правомочность их использования для изучения механизма действия моноцентровых катализаторов с применением физико-химических методов, для которых они являются удобными объектами исследования.

Синтез привитых катализаторов выполнялся в два этапа: первый — на поверхности носителя закрепляли молекулу 2-(дифенилфосфино)этилтриэтоксилана, и второй — к образованной таким образом линкерной цепи координировали молекулу металлокомплекса. В многочисленных работах показано, что при взаимодействии молекул, содержащих группы типа $-Si(OR)_n$, с поверхностью диоксида кремния происходит отщепление OR -групп, сопровождаемое присоединением оставшейся части молекулы через атом кремния к

поверхности SiO_2 [16, 18, 35]. В зарегистрированных нами спектрах РФЭС этот процесс отражается в появлении в регионе $Si2p$ дополнительной линии, которая была отнесена к атомам кремния, принадлежавшим первоначально молекуле линкера и сохранившим после закрепления связь с фрагментом $Ph_2P-(CH_2)_2-$ (рис. 2). Вопрос о том, каким образом осуществляется присоединение металлокомплекса к системам $L(P)/SiO_2$, является более сложным. Очевидно, что данных настоящей работы недостаточно, чтобы дать на него исчерпывающий ответ. Для этого требуется проведение дополнительных исследований с привлечением других методов. Тем не менее полученные здесь результаты исследования методом РФЭС позволяют сделать некоторые важные предварительные заключения.

Наиболее ожидаемо, что металлокомплекс присоединяется путем образования связи между центральным атомом и фосфором Ph_2P -группы линкерной цепи благодаря высокой склонности последней к комплексообразованию с $Rh(I)$ и $Ir(I)$. Судя по спектрам РФЭС в регионах $Ir4f$ (рис. 4) и $Rh3d$ (рис. 5), степень окисления (заряд катиона металла) при этом не изменяется. Обратимся к рис. 3 и сравним спектры $P2p$, описывающие фосфор в составе линкерной цепи до и после присоединения к ней металлокомплекса. В спектрах образцов $Ir/L(P)/ox$ (рис. 3а, спектр 3) и $Ir/L(P)/nat$ (рис. 3б, спектр 3), как и в спектрах $L(P)/ox$ (рис. 3а, спектр 2) и $L(P)/nat$ (рис. 3б, спектр 2), по-прежнему проявляется слабая линия некоординированной Ph_2P -группы ($E_{cb} \approx 130-130.5$ эВ). Наблюдаемые для данной линии небольшие изменения в энергии связи, происходящие при присоединении комплекса, скорее всего, вызваны невысокой точностью определения E_{cb} ввиду малой интенсивности линии, нежели изменением химического состояния группы Ph_2P . У другой, более интенсивной, линии, отнесенной к группам $Ph_2P=O$, $E_{cb}(P2p_{3/2})$ уменьшается на 0.4 эВ в образце $Ir/L(P)/ox$ и возрастает на 0.4 эВ в $Ir/L(P)/nat$. При присоединении комплекса $Rh(I)$ линия несвязанной Ph_2P -группы исчезает, тогда как основная линия в спектре $P2p$ смещается на 0.3–0.4 эВ в направлении больших E_{cb} (рис. 3а и 3б, спектры 4). В работе [47], в которой был получен катализатор $Rh(I)$, иммобилизованный на Ph_2P -функционализированном МСМ-41, энергия связи линии $P2p_{3/2}$ Ph_2P -группы, входящей в состав координационной сферы, составляла 133.1 эВ, что на ~ 2 эВ выше, чем у молекул Ph_3P . При замещении в координационной сфере комплекса $[Rh(SpymMe_2)(CO)_2]$ ($SpymMe_2 - 4,6$ -диметил-2-меркаптопиримидин) одной из молекул CO на Ph_2P -группу, привязанную к поверхности SiO_2 , принадлежащая последней линия $P2p_{3/2}$ приобретает значение энергии связи, равное 133.2 эВ [57].

Следует отметить, что у Rh_2P -групп, не координированных центральным ионом, $E_{\text{св}}$ имеет более низкое значение, 132.0 эВ. Примечательно, что значения $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) \sim 133.1\text{--}133.2$ эВ, полученные в работах [47, 57] для координированных катионом родия Rh_2P -групп, практически совпадают с величинами, измеренными в настоящей работе для трех из четырех образцов (133.2–133.3 эВ), что подтверждает образование в них связи между атомом фосфора в Rh_2P -группе и катионом Ir^+ или Rh^+ .

Как было отмечено выше, в образцах $\text{L(P)}/\text{ox}$ и $\text{L(P)}/\text{pat}$ большая часть фосфора имеет дополнительную связь с атомом кислорода, т.е. фактически в состав линкерной цепи входит группа $\text{Rh}_2\text{P}=\text{O}$. Ввиду того, что молекулы металлокомплекса закрепляются далеко не на всех линкерных цепях, фосфор присутствует на поверхности носителя в двух различных состояниях, в виде групп $\text{Rh}_2\text{P}=\text{O}$ и в виде координированных катионом металла групп Rh_2P . Поскольку энергии связи $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2})$ этих двух состояний мало отличаются друг от друга, в спектрах $\text{P}2p$ регистрируется одна линия. Из-за того, что данная линия является суперпозицией двух близко расположенных линий, отвечающих разным состояниям фосфора, ее полная ширина на половине высоты (ПШПВ) в образцах с нанесенными комплексами (кроме $\text{Ir}/\text{L(P)}/\text{ox}$) заметно выше, чем у образцов с привитой линкерной цепью, но не имеющей связи с комплексом (табл. 2, 3). Для образца $\text{Ir}/\text{L(P)}/\text{ox}$, у которого, в отличие от ситуации с тремя остальными образцами с закрепленными комплексами, ПШПВ($\text{P}2p_{3/2}$) остается почти такой же, как и у предшественника, $\text{L(P)}/\text{ox}$. По-видимому, в этом случае энергии связи $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2})$ групп $\text{Rh}_2\text{P}=\text{O}$ и $\text{Rh}_2\text{P} \rightarrow \text{M}$ практически совпадают.

Ожидается, что вхождение Rh_2P -группы в состав координационной сферы должно вызывать замещение в ней какого-то исходного лиганда. Поскольку после присоединения комплексов Rh(I) линия $\text{Cl}2p$ в спектре образца $\text{Rh}/\text{L(P)}/\text{pat}$ полностью исчезает, а в спектре $\text{Rh}/\text{L(P)}/\text{ox}$ ее интенсивность значительно уменьшается (рис. 6б, табл. 4), можно предположить, что в данных образцах замещается ион Cl^- . Подобное вытеснение Cl^- из координационной сферы комплексов родия группами $\text{Rh}_2\text{P}-$ и $\text{R}_2\text{P}-$, входящими в состав линкерных цепей, иммобилизованных на твердых носителях, наблюдали в работах [47, 48, 58]. Можно предположить, что хлор удаляется в виде молекулы HCl , которая образуется в результате соединения Cl^- с протоном гидроксильной группы на поверхности SiO_2 . В работе [40] было высказано предположение, что подобное превращение – образование HCl в реакции ионов Cl^- в составе комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ с поверхностными гидроксиль-

ными группами – происходит при термическом разложении комплекса, нанесенного на поверхность ВОПГ.

В образцах с закрепленным комплексом Ir(I) хлор сохраняется (рис. 6а, табл. 4). Наблюдение в спектрах РФЭС линий $\text{Cl}2p$ не исключает возможности замещения Cl^- из координационной сферы на Rh_2P -группу при условии, что хлор при этом из системы не уходит, а остается в виде внешнесферного иона. Согласно данным, приведенным в обзоре [52], энергия связи $E_{\text{св}}(\text{Cl}2p_{3/2})$ для внешнесферного иона Cl^- в металлокомплексах не превышает 198.4 эВ, и, следовательно, близка к величинам, характерным для односвязного лиганда Cl^- . Фиксируемые в нашем случае изменения в положении линии $\text{Cl}2p$ при иммобилизации комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ (табл. 4) позволяют допустить возможный выход ионов Cl^- из координационной сферы с локализацией в непосредственной близости от молекулы комплекса (во внешней сфере).

На основании изменений, происходящих в спектрах региона $\text{N}1s$ как с энергиями связи $E_{\text{св}}(\text{N}1s)$, так и с атомными отношениями $[\text{N}]/[\text{Ir}]$ (табл. 5, рис. 7), другим возможным вариантом координации Rh_2P -группы может быть положение, которое в исходном комплексе занимает IMes . Действительно, при закреплении комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ на линкерной цепи теряется значительная часть азота (20–35%), которая может происходить вследствие отщепления IMes -лиганда с уходом какой-то его части из системы в процессе синтеза. Кроме того, единственная линия $\text{N}1s$ в исходном комплексе расщепляется на две. Можно предположить, например, что IMes , сохранившийся в составе образцов, выходя из координационной сферы комплекса, адсорбируется на поверхности носителя.

Как уже было сказано выше, при нанесении комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ наиболее вероятным является замещение Rh_2P -группой иона Cl^- в координационной сфере центрального иона Rh^+ . При этом в спектрах $\text{N}1s$ наблюдается значительное превышение атомного отношения $[\text{N}]/[\text{Rh}]$ над стехиометрической величиной. В этом случае также можно предположить, что происходит разложение части комплексов с отщеплением IMes , который далее адсорбируется на поверхности модифицированного носителя. Тем не менее, это не является основанием считать, что в координационной сфере закрепленных комплексов IMes отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнен синтез образцов модельных моноцентровых катализаторов на основе комплексов $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{IMes})\text{Cl}]$ и

[Rh(COD)(IMes)Cl], иммобилизованных с помощью Ph₂P-содержащих линкерных цепей на плоской поверхности кремниевых пластинок, покрытых слоем диоксида SiO₂. Два типа пластинок было использовано в качестве носителей: пластинки первого типа, Si-SiO₂(ox), были покрыты пленкой диоксида кремния толщиной ~300 нм, пластинки второго типа, Si-SiO₂(nat), содержали на своей поверхности тонкий слой естественного диоксида (~1–3 нм). С помощью метода РФЭС было показано, что взаимодействие пластинок обоого типа с 2-(дифенилфосфино)этилтриэтоксисиланом приводит к закреплению на их поверхности линкерных цепей, оканчивающихся фосфорсодержащими группами Ph₂P и Ph₂P=O. Более высокая концентрация линкерных цепей достигается на пластинках с толстой пленкой диоксида кремния. Фосфорсодержащие группы выступают центрами присоединения комплексов Ir(I) и Rh(I). Согласно данным, полученным из спектров РФЭС, заряд центрального иона в комплексах при этом не меняется. Из рассчитанных по спектрам РФЭС атомных отношений [Ir]/[P] и [Rh]/[P] следует, что доля цепей, задействованных в связывании, составляет ~10–25% для комплекса Ir и ~5–10% для комплекса Rh. Иммобилизация комплексов более эффективно происходит на носителях Si-SiO₂(ox). Наиболее вероятно, что связывание молекулы комплекса с линкерной цепью осуществляется в результате замещения в координационной сфере лиганда Cl⁻ на группу Ph₂P. Все приготовленные образцы катализаторов оказались активными в реакции газофазного гидрирования пропена параводородом. Ряд активности катализаторов: Rh/L(P)/nat > Rh/L(P)/ox > Ir/L(P)/nat ≧ Ir/L(P)/ox.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез катализаторов и их исследование методом РФЭС выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект 19-13-00172-П). Изучение каталитической активности осуществлено при финансовой поддержке со стороны Министерства науки и высшего образования РФ (базовое бюджетное финансирование МТЦ СО РАН, АААА-А21-121012290043-3).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS). Авторы выражают благодарность О.Е. Терещенко (ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск) за предоставленные для исследований кремниевые пластинки.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crabtree R. // Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 331–337.
2. Hillier A.C., Lee H.M., Stevens E.D., Nolan S.P. // Organometallics. 2001. V. 20. P. 4246.
3. Vazquez-Serrano L.D., Owens B.T., Buriak J.M. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2786.
4. Church T.L., Andersson P.G. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 513.
5. Yermakov Y.I. // Catal. Rev.: Sci. Eng. 1976. V. 13. P. 77.
6. Copéret C., Comas-Vives A., Conley M.P., Estes D.P., Fedorov A., Mougel V., Nagae H., Núñez-Zarur F., Zhizhko P.A. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 323.
7. Meyer T.Y., Woerpel K.A., Novak B.M., Bergman R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10290.
8. Uzun A., Ortalan V., Browning N.D., Gates B.C. // J. Catal. 2010. V. 269. P. 318.
9. Héroguel F., Gebert D., Detwiler M.D., Zemlyanov D.Y., Baudouin D., Copéret C. // J. Catal. 2014. V. 316. P. 260.
10. Rimoldi M., Fodor D., van Bokhoven J.A., Mezzetti A. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 4575.
11. Помогайло А.Д., Калинина К.С., Голубева Н.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Кнерельман Е.И., Протасова С.Г., Ионов А.М. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 704. (Potmogailo A.D., Kalinina K.S., Golubeva N.D., Dzhardimalieva G.I., Potmogailo S.I., Knerel'man E.I., Protasova S.G., Ionov A.M. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. P. 694.)
12. Rimoldi M., Mezzetti A. // Helv. Chim. Acta. 2016. V. 99. P. 908.
13. Zhang J.-F., Zhong R., Zhou Q., Hong X., Huang S., Cui H.-Z., Hou X.-F. // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 2496.
14. Syed Z.H., Kaphan D.M., Perras F.A., Pruski M., Ferrandon M.S., Wegener E.C., Celik G., Wen J., Liu C., Dogan F., Goldberg K.I., Delferro M. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 6325.
15. Balcar H., Čejka J., Sedláček J., Svoboda J., Zedník J., Bastl Z., Bosáček V., Vohlídal J. // J. Molec. Catal. A: Chem. 2003. V. 203. P. 287.
16. Reinhard S., Šoba P., Rominger F., Blümel J. // Adv. Synth. Catal. 2003. V. 345. P. 589.
17. Koptyug I.V., Kovtunov K.V., Burt S.R., Anwar M.S., Hilty C., Han S.-I., Pines A., Sagdeev R.Z. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5580.
18. Arshadi M., Ghiaci M. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 399. P. 75.
19. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Koptyug I.V. // Appl. Magn. Reson. 2011. V. 41. P. 393.
20. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Kaptein R., Koptyug I.V. // Appl. Magn. Reson. 2013. V. 44. P. 289.

21. *Квон Р.И., Нартова А.В., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И.* // Ж. структ. хим. 2023. Т. 64. С. 106142. (*Kvon R.I., Nartova A.V., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov V.I.* // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. P. 270.)
22. *Skovpin I.V., Kovtunova L.M., Nartova A.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I.V.* // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 3247.
23. *Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Васадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., и др.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 885. (*Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Nuriev V.N., Dilman A.D., Levin V.V., Koptyug I.V., Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Likholobov V.A. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 885.)
24. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Саланов А.Н., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. С. 20. (*Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Salanov A.N., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. P. 78.)
25. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. С. 336. (*Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. P. 320.)
26. *Stepina N.P., Ishchenko D.V., Golyashov V.A., Bazhenov A.O., Goldyreva E.S., Akhundov I.O., Tarasov A.S., Kokh K.A., Tereshchenko O.E.* // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 7255.
27. *Barskiy D.A., Kovtunov K.V., Koptyug I.V., He P., Groome K.A., Best Q.A., Shi F., Goodson B.M., Shchepin R.V., Coffey A.M., Waddell K.W., Chekmenev E.Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 3322.
28. *Huang J., Stevens E.D., Nolan S.P.* // Organometallics. 2000. V. 19. P. 1194.
29. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Co, 1992.
30. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
31. *Shallenberger J.R.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. P. 693.
32. *Bell F.G., Ley L.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 8383.
33. *Furukawa K., Liu Y., Nakashima H., Gao D., Uchino K., Muraoka K., Tsuzuki H.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 725.
34. *Finster J., Schulze D.* // Phys. Stat. Sol. A. 1981. V. 68. P. 505.
35. *Libertino S., Giannazzo F., Aiello V., Scandurra A., Sinatra F., Renis M., Fichera M.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 1965.
36. *Uvdal K., Kariis H., Westermarck G., Wirde M., Gelius U., Persson I., Liedberg B.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 7189.
37. *Morgan W.E., Stec W.J., Albridge R.G.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 926.
38. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. (*Nefedov V.I.* Rentgenoelektronnaya Spektroskopiya Khimicheskikh Soedinenii. Sprav. (X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Chemical Compounds. Handbook), Moscow, Khimiya, 1984.)
39. *Crotti C., Farnetti E., Filipuzzi S., Stener M., Zangrandoc E., Moras P.* // Dalton Trans. 2007. P. 133.
40. *Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov V.I.* // Surf. Interfaces. 2021. V. 25. P. 101176.
41. *McFeely F.R., Kowalczyk S.P., Ley L., Cavell R.G., Pollak R.A., Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 5268.
42. *Leiro J.A., Heinonen M.H., Laiho T., Batirev I.G.* // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2003. V. 128. P. 205.
43. *Uematsu T., Kawaelimi T., Saltho F., Miura M., Hashimoto H.* // J. Mol. Catal. 1981. V. 12. P. 11.
44. *Furlani C., Mattogno G., Polzonetti G., Sbrana G., Valentini G.* // J. Catal. 1985. V. 94. P. 335.
45. *Mukherjee D.K., Saha C.R.* // J. Catal. 2002. V. 210. P. 255.
46. *Zhou X.-S., Dong Z.-R., Zhang H.-M., Yan J.-W., Gao J.-X., Mao B.-W.* // Langmuir. 2007. V. 23. P. 6819.
47. *He Y., Chen G., Kawi S., Wong S.* // J. Porous Mater. 2009. V. 16. P. 721.
48. *Zhou W., Li Y., He D.* // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 377. P. 114.
49. *Lazar A., George S.C., Jithesh P.R., Vinod C.P., Singh A.P.* // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 513. P. 138.
50. *Yang Y., Chang J.W., Rioux R.M.* // J. Catal. 2018. V. 365. P. 43.
51. *Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Мацукевич Р.П., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А.* // Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. С. 44. (*Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Matsukevich R.P., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Karakhanov E.A.* // Petroleum Chem. 2021. V. 61. P. 688.)
52. *Nefedov V.I.* // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 1977. V. 12. P. 459.
53. *Ebner J.R., McFadden D.L., Tyler D.R., Walton R.A.* // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 3014.
54. *Evans J., Hayden B., Mosselmans F., Murray A.* // Surf. Sci. 1994. V. 301. P. 61.
55. *Siemeling U., Memczak H., Bruhn C., Vogel F., Träger F., Baio J.E., Weidner T.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 2986.
56. *Bowers C.R., Weitekamp D.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5541.
57. *Rojas S., Terreros P., Fierro J.L.G.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 184. P. 19.
58. *Zhao J., Zhang Y., Han J., Jiao Y.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 241. P. 238.

XPS Study of the Preparation of Single-Site Catalysts Based on Ir(I) and Rh(I) Complexes Immobilized on a SiO₂ Surface Using a P-Containing Linker

M. Yu. Smirnov^{1, *}, L. M. Kovtunova¹, A. V. Kalinkin¹,
I. V. Skovpin², I. V. Koptyug², and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Acad. Lavrentiev pr., 5, Novosibirsk 630090 Russia*

²*International Tomography Center, Siberian Branch, Russian Academy
of Sciences, Institutskaya st., 3A, Novosibirsk 630090 Russia*

**e-mail: smirnov@catalysis.ru*

Samples of model single-site iridium and rhodium catalysts were synthesized by immobilization of complexes [Ir(COD)(IMes)Cl] and [Rh(COD)(IMes)Cl], where COD is cyclooctadiene-1,5 and IMes is 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene, on the surface of silicon dioxide modified with a linker containing diphenylphosphine group (Ph₂P). Silicon plates with a flat surface covered with a layer of natural oxide 1–3 nm thick, Si-SiO₂(nat), or with a specially grown SiO₂ film (~300 nm), Si-SiO₂(ox), were used as supports. The chemical compositions of the surface of the modified silicon plates and samples of model catalysts were characterized by XPS. Based on these XPS studies, a tentative conclusion was made about the coordination of immobilized complexes to the SiO₂ surface. Catalyst samples were tested in the gas-phase hydrogenation of propene with parahydrogen.

Keywords: Ir(I) and Rh(I) complexes, SiO₂, single-center catalysts, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), hydrogenation of propene with parahydrogen