

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Горбунов Владислав Сергеевич**

**Иммобилизованные производные имидазолия в окислении  
гетероатомных соединений**

Специальность 1.4.14 Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,  
Тарханова Ирина Геннадиевна

Москва – 2026

## Содержание

Введение.....	3
Глава 1 – Обзор литературы.....	8
1.1. Ионные жидкости и их применение.....	8
1.2. Способы иммобилизации ионных жидкостей.....	9
1.3. Иммобилизованные ИЖ с кислотными центрами.....	22
1.3.1. Кислоты Льюиса.....	22
1.3.2. Кислоты Бренстеда.....	30
1.4. Применение иммобилизованных ИЖ в катализе.....	33
1.4.1. Органический синтез.....	33
1.4.2. Получение биодизельного топлива.....	36
1.4.3. Экологические процессы.....	42
1.4.4. Процессы нефтехимии.....	46
1.5 Механизмы участия иммобилизованных ИЖ в каталитических реакциях.....	54
1.6 Выводы из литературного обзора.....	74
Глава 2 – Экспериментальная часть.....	76
2.1 Исходные вещества и растворители.....	76
2.2 Методы синтеза гетерогенных катализаторов.....	77
2.3 Методы исследования каталитических композиций.....	79
2.4 Каталитические эксперименты и анализ продуктов.....	81
Глава 3 – Обсуждение результатов.....	83
3.1 Катализаторы на основе фосфорномолибденовой кислоты и различных производных имидазолия.....	83
3.1.1 Состав и физико-химические характеристики ионных жидкостей и гетерогенных катализаторов с разными катионами.....	83
3.1.2 Каталитические свойства гетерогенных композиций с разными катионами.....	90
3.2 Катализаторы на основе (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфоната и различных анионов.....	99
3.2.1 Состав и физико-химические характеристики ионных жидкостей и гетерогенных катализаторов на основе (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфоната и различных анионов.....	99
3.3 Катализаторы на основе (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой кислоты: концентрационные зависимости.....	107
3.3.1 Физико-химические характеристики производных (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой кислоты и катализаторов на их основе.....	107
3.3.2 Каталитические свойства гетерогенных композиций на основе (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой кислоты с разной концентрацией.....	116
Заключение.....	120
Список сокращений и условных обозначений.....	122
Список литературы.....	123

## Введение

**Актуальность исследований.** Ионные жидкости (ИЖ), а также металлсодержащие производные на их основе, находят широкое применение в различных областях химической технологии, одной из которых является катализ. Ввиду многообразия вариантов анион-катионных пар для дизайна активных композиций, направленный подбор конкретной комбинации является нетривиальной и важной задачей. Возможность формирования гетерогенных катализаторов путем иммобилизации ионных производных на различные твердые носители, с одной стороны, позволяет получать устойчивые и эффективные системы, пригодные для самых разных процессов, а с другой, требует еще более внимательного и строгого подбора оптимальных параметров синтеза. Природа и тип твердого носителя определяет способность закрепления активных компонентов и эффективность адсорбции субстратов и десорбции продуктов реакций. Структура и физико-химические характеристики ионных производных оказывают влияние на скорость и селективность каталитических процессов.

Поиск новых технологий для удаления гетероатомных соединений из нефтяного сырья обусловлен жесткими экологическими требованиями. Традиционные методы, например гидроочистка, не всегда позволяют получать топливо, отвечающее высоким стандартам, поэтому развиваются альтернативные безводородные методы, одним из которых является окисление. Достоинством этого подхода является способность удаления как сернистых, так и азотистых соединений в относительно мягких условиях, а направленный дизайн эффективных каталитических систем позволяет успешно окислять даже самые сложные полиароматические субстраты. Непосредственное влияние на процесс оказывают структура и свойства каталитических композиций. Известно, что различные имидазольные производные и гетерогенные катализаторы на их основе проявляют высокую активность и стабильность в процессах окисления. Наличие кислотных центров разной природы, геометрия и длина углеводородных заместителей при имидазольном катионе, присутствие металлсодержащих фрагментов в каталитической системе являются важными факторами, которые напрямую влияют на общую эффективность процесса перевода сернистых и азотистых компонентов нефтяного сырья в окисленные формы с последующим удалением продуктов экстракцией или адсорбцией.

В настоящей работе для решения проблемы создания эффективных каталитических систем для окисления гетероатомных соединений углеводородного сырья пероксидом водорода предложены иммобилизованные производные имидазолия с различными углеводородными заместителями и типами брэнстедовских кислотных центров и сильных минеральных и органических кислот благодаря их функциям, актуальным для катализа:

- обеспечение равномерного распределение активной фазы на поверхности носителя,
- формирование структуры металлсодержащего фрагмента, наиболее активной в конкретном процессе,
- возможность совмещения активных центров разной природы (бренстедовские, металлсодержащие).

Таким образом, отличительной особенностью данной работы является создание научных основ для формирования гибридных гетерогенных каталитических композиций в присутствии имидазольных ионных производных различного строения и сильных органических и минеральных кислот.

**Цель работы:** формирование каталитических композиций на основе производных имидазолия, иммобилизованных на поверхности кремнезема, для окисления пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений, установление влияния состава и строения катионов и анионов на эффективность в катализе.

В соответствии с данной целью были поставлены следующие **задачи**:

- 1) Синтез имидазолиевых ионных производных разного состава и определение их строения различными физико-химическими методами.
- 2) Синтез гетерогенных катализаторов на основе полученных соединений с последующим анализом их активности и стабильности в пероксидном окислении серосодержащих соединений (тиофен, дибензотиофен, метилфенилсульфид) и азотсодержащего (пиридин).
- 3) Определение влияния состава и строения имидазолиевого катиона и анионов органических и неорганических кислот, в том числе фосфорномолибденовой, на эффективность каталитических систем.
- 4) Установление роли кислотных центров различной природы на катализ пероксидной десульфуризации и деазотирования.

**Объекты исследования** – гетерогенные катализаторы, содержащие имидазольные катионы (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфонат (бетаин), 1,2-диметил-3-этилимидазолий, 1,2-диметил-3-гексилимидазолий, 1-этил-3-гексилимидазолий) и анионы на основе серной, уксусной, муравьиной и фосфорномолибденовой кислот (ФМК).

**Предмет исследования** – физико-химические и каталитические свойства гетерогенных композиций в окислении сернистых и азотистых субстратов пероксидом водорода.

**Методология и методы исследования.** Для решения поставленных задач (1, 2) отработаны методики синтеза ионных жидкостей на основе катионов имидазолия

различного строения и серной, муравьиной, уксусной и фосфорномолибденовой кислот, а также их нанесения на поверхность силикагеля; с использованием физико-химических методов (ИК-спектроскопия, РФЛА, измерение кислотности методом адсорбции пиридина, элементный анализ, СЭМ с энергодисперсионным анализом, РФЭС, ХМС в технике ПАЛДИ, низкотемпературная адсорбция азота) определены состав и строение полученных индивидуальных производных и твердых катализаторов; анализ каталитической активности композиций проводили в модельных реакциях пероксидного окисления серо- и азотсодержащих субстратов. Для выполнения задач (3, 4) проведен анализ влияния состава и строения анионов и катионов, включая тип кислотных центров, длины углеводородных радикалов заместителей в катионе имидазолия, на активность каталитических систем в реакциях удаления гетероатомных субстратов.

#### **Научная новизна:**

Установлено, что строение имидазольного катиона и соотношение ИЖ: фосфорномолибденовая кислота в ходе синтеза и иммобилизации на носителе влияют на стабильность гетерополианионов, что отражается на каталитической активности в окислении пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений.

Показано, что положение, природа и длина заместителей в имидазолии оказывают влияние на количество брэнстедовских кислотных центров, распределение активной фазы на поверхности твердых образцов и их эффективность в катализе.

Определен состав и структура катализаторов на основе производных имидазолия и фосфорномолибденовой кислоты, активных в окислении пероксидом водорода как отдельно сернистых и азотистых субстратов, так и их смесей.

Установлено, что активность иммобилизованных композиций на основе (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфоната и сильных минеральных и органических кислот зависит в окислении серосодержащих субстратов пероксидом водорода зависит от силы исходных кислот.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы заключается в том, что на основании установленных закономерностей окисления пероксидом водорода серо- и азотсодержащих субстратов можно прогнозировать каталитические свойства гетерогенных композиций на основе производных имидазолия различного строения.

В качестве практической значимости можно отметить разработку эффективных каталитических композиций для одновременного пероксидного окисления серо- и азотсодержащих соединений.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Гибридные композиции на силикагеле, включающие в свой состав катионы имидазолия разного строения и  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , активные в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода, содержат в поверхностном слое Mo и P в атомном соотношении 6–7, если указанная величина близка к теоретической (12), катализаторы менее эффективны.
2. Активность катализаторов на основе катионов имидазолия и фосфорномолибденовой кислоты в окислении  $\text{H}_2\text{O}_2$  серосодержащих соединений коррелирует с бренстедовской кислотностью, при окислении же пиридина определяющую роль играет концентрация гетерополианинов на поверхности.
3. Системы на основе формиата, ацетата и сульфата (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната активны в окислении серосодержащих субстратов пероксидом водорода, степень удаления последних зависит от силы исходных кислот.

**Степень достоверности.** Достоверность и надежность полученных результатов обеспечена использованием независимых и взаимодополняющих методов исследования и их согласованностью с имеющимися литературными данными, а также наличием ряда публикаций в высокорейтинговых журналах.

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие в определении целей и задач исследования, систематизировал и проанализировал современную профильную литературу. Личный вклад соискателя включал отработку методик синтеза как индивидуальных ионных производных, так и нанесенных катализаторов на их основе. Им осуществлен подбор физико-химических методов изучения композиций, исследования с использованием СЭМ, ИК-спектроскопии, РФЛА проведены при непосредственном участии соискателя, для прочих, совместно с соавторами - обработка и интерпретация экспериментальных данных. Совместно с научным руководителем проведен анализ полученных данных, сформулированы ключевые выводы и подготовлены публикации, включая материалы докладов для российских и международных конференций. В работах, опубликованных в соавторстве вклад В.С. Горбунова является определяющим и составляет от 40 до 70%.

**Апробация работы и публикации.** Основное содержание работы в полной мере изложено в 4 публикациях, в том числе 4 статьях (объемом 3,57 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index" и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

1. **Горбунов В.С.**, Брыжин А.А., Попов А.Г., Тарханова И.Г. Имобилизованные кислотные катализаторы в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 6.– С.858–868. 0.75 п.л. Вклад автора 70%. EDN: JGTWEN. Импакт-фактор 1.3 (РИНЦ)

**Gorbunov V.S.**, Bryzhin A.A., Popov A.G., Tarkhanova I.G. Immobilized Acid Catalysts in the Oxidation of Sulfur-Containing Compounds with Hydrogen Peroxide // Petroleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61, № 11.– pp.1260–1269. 0.75 п.л. / Вклад автора 70%. EDN: ORHCFM. Импакт-фактор 1.1 (JIF)

2. **Gorbunov V.S.**, Buryak A.K., Oskolok K.V., Popov A. G., Tarkhanova I.G. Supported Ionic Liquid Catalysts for the Oxidation of S- and N-Containing Compounds—The Effect of Bronsted Sites and Heteropolyacid Concentration // Catalysts. – 2023. – Vol. 13, №4. – P.664. 1.26 п.л. / Вклад автора 70%. EDN: DOXZII. Импакт-фактор 4.0 (JIF)

3. **Gorbunov V.S.**, Zelikman V.M., Ivanin I.A., Krasovsky V.G., Oskolok K.V., Popov A.G., Tarkhanova I.G. Catalytic Properties of Immobilized Imidazolium Phosphomolybdates in the Peroxide Oxidation of Sulfur- and Nitrogen-Containing Compounds: Influence of the Structure of the Cation // Kinetics and Catalysis. – 2024. – Vol. 65, № 3. – pp.242–250. 0.75 п.л. / Вклад автора 60%. EDN: PEKIXN. Импакт-фактор 1.4 (JIF)

4. Тарханова И.Г., Миненкова И.В., **Горбунов В.С.**, Зеликман В.М., Красовский В.Г., Маслакова К.И., Буряк А.К. Катализаторы типа SILP на основе  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ : состав гетерополианионов по данным масс-спектрометрии и активность в окислении серосодержащих субстратов // Журнал физической химии. – 2024. – Т. 98, № 12. –С.56–63. 0.81 п.л. / Вклад автора 40%. EDN: EOJWMY. Импакт-фактор 1.1 (РИНЦ)

Tarkhanova I.G., Minenkova I.V., Gorbunov V.S., Zelikman V.M., Krasovskii V.G., Maslakov K.I., Buryak A.K. SILP Type Catalyst Based on  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ : Composition of Heteropolyanions According to Mass Spectrometry Data and Activity // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98, № 12. – pp.2727–2734. 0.81 п.л. / Вклад автора 40%. EDN: RTUIOY. Импакт-фактор 0.8 (JIF)

**Структура и объём диссертации.** Диссертационное исследование включает в себя введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), обсуждение результатов (Глава 3), заключение, выводы, список используемых сокращений, список литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержащих 100 рисунков и 17 таблиц. Библиографический список составляют 232 литературных источника.

# Глава 1 – Обзор литературы

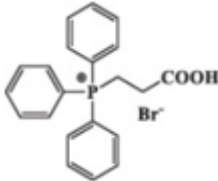
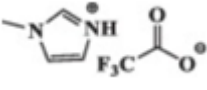
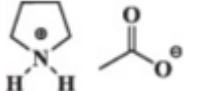
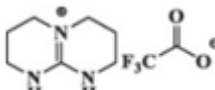
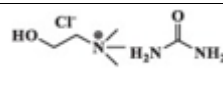
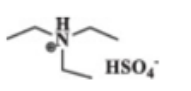
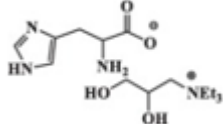
## 1.1. Ионные жидкости и их применение

В настоящее время существует огромный теоретический и практический интерес к солям, состоящим из катионов и анионов, которые, в отличие от большинства ионных соединений, имеют температуру плавления ниже 100 °С. Такие вещества называются ионными жидкостями (ИЖ). Катионная часть ИЖ обычно состоит из объемной, асимметричной органической молекулы с ароматическим кольцом и делокализованным положительным зарядом. Наиболее часто используемыми катионами являются производные аммония, имидазолия, пиридиния и пирролидиния с различными алкильными заместителями. В качестве анионов обычно выступают остатки как неорганических, так и органических кислот, где самые распространенные — это бромид, хлорид, йодид, трифлат, бис (трифторметилсульфонил) имид, гексафторфосфат, тетрафторборат, ацетат и алкилсульфат.

Одним из самых важных достоинств ионных жидкостей является возможность комбинирования катион–анионных пар для синтеза определенных соединений, которые будут обладать выгодными свойствами для конкретного процесса. Хотя изначально данный класс веществ применялся преимущественно как альтернатива классическим растворителям, в настоящее время области возможного использования значительно расширились. Они могут выступать в качестве ингибиторов коррозии [1], как гидрогели для 3D печати [2], в современной фармацевтической промышленности для доставки лекарств [3], кроме того, перспективным и обширным направлением, в котором соединения на основе ионных жидкостей показывают себя отличным образом, является катализ [4 – 8].

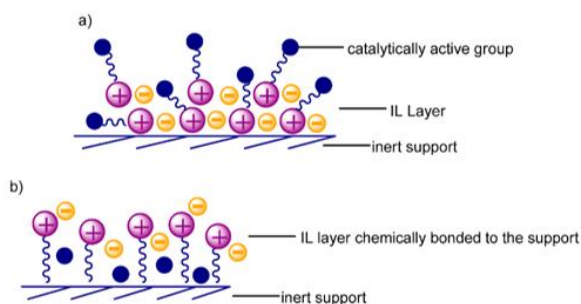
В Таблице 1 представлены некоторые примеры ионных жидкостей и реакции, в которых они участвуют. Несмотря на большое количество катализируемых процессов, не все из продемонстрированных типов систем могут прийти до промышленного использования, так как ключевыми недостатками ИЖ все еще является относительно высокая стоимость и, особенно в случае гомогенных реакций, невозможность гарантии полного отсутствия остатков ионных производных в продуктах реакции или их абсолютное отделение.

**Таблица 1.** Примеры ИЖ и каталитических реакций, в которых их применяют.

Ионные жидкости	Классы ионных жидкостей	Применение	Ссылка
	Функционализированный фосфоний	Циклоприсоединение CO <sub>2</sub>	[9]
	Алкилимидазолий	Реакция Манниха	[10]
	Пирролидиний	Конденсация Кнёвенагеля	[11]
	Гуанидиний	Синтез спирохроменов	[12]
	Глубокий эвтектический растворитель	Синтез Пааля–Кнорра	[13]
	Аммоний	Реакция Соуси–Марбе	[14]
	Аминокислота	Реакция Мориты–Бейлиса–Хиллмана	[15]

## 1.2. Способы иммобилизации ионных жидкостей

Основным методом решения проблем, указанных выше, является иммобилизация через ковалентное или адсорбционное взаимодействие между ионными жидкостями и поверхностью различного рода пористых носителей с образованием ультратонких слоев ИЖ, при этом они либо сами выступают в качестве каталитических центров (системы SILC – supported ionic liquid catalyst), либо служат неким стабилизатором и растворителем другого введенного компонента (системы SILP – supported ionic liquid phase) [16].



**Рисунок 1.** Иммобилизованные ионные жидкости на твердом носителе; а) адсорбционно связанные, б) ковалентно связанные [17].

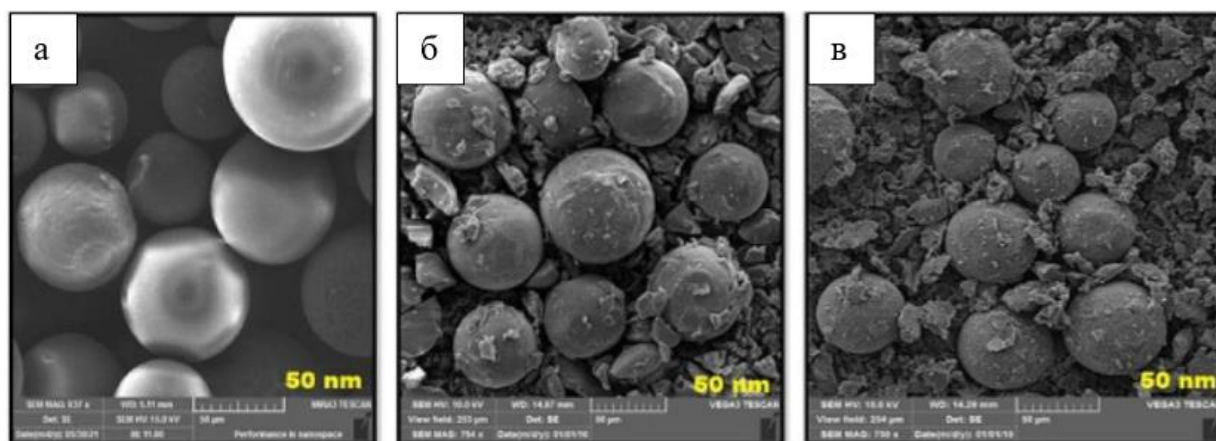
В случае иммобилизации через образование ковалентной связи формируется преимущественно монослой соединения на подложке носителя, для адсорбции имеет место многослойность (Рисунок 1). Оба способа нанесения ионных жидкостей получили распространение в настоящее время, поскольку они обладают рядом необходимых преимуществ, из которых важнейшим является минимизация эффекта массопереноса в вязкой фазе исходных ИЖ за счет образования нанослоя на поверхности носителя.

Ионные жидкости могут самостоятельно выступать в роли каталитически активных центров различных химических процессов. Так, например, в работе [18] авторы провели сравнительный анализ каталитических свойств индивидуальных и нанесенных ИЖ – производных имидазолия и бутилтриэтиламмония, модифицировав их серной кислотой с целью образования достаточного количества брэнстедовских центров, для использования композиций в реакциях дегидратации углеводов, в частности фруктозы. Оптимизировав условия реакции, они установили, что наилучшим вариантом является температура процесса – 100°C, количество ИЖ 0.2 г на 1.1 ммоль фруктозы, время – 1 час. Что касается структуры конкретных ионных производных то, еще в исследовании Мацагар и др. [19] показали, что между имидазольными ИЖ и сахарами имеет место ион–дипольное взаимодействие, которое облегчает контакт ионов водорода и субстрата, и, тем самым, ускоряет реакцию. В случае же четвертичного аммония катионная структура является неплоской, что значительно снижает выход продукта. В ИК–спектре катализатора после реакции заметно существенное снижение интенсивности полос, которое обусловлено меньшей прозрачностью образца, за счет образования побочных продуктов реакции. Кроме того, некоторые полосы поглощения аниона  $\text{HSO}_4^-$  находятся не в их исходных положениях (например, полоса при  $880\text{ см}^{-1}$ ), что может указывать на его превращение в сульфат–ионы или на присутствие более высоко координированных соединений, тогда как в катионной части никаких заметных смещений не происходит.

Иммобилизация каталитически активной ионной жидкости на поверхность силикагеля, с одной стороны, повысила выход реакции, так как носитель тоже обладает брэнстедовскими центрами, которые, очевидно, вносят свой вклад, а с другой – существенно облегчила отделение от реакционной массы и последующую регенерацию.

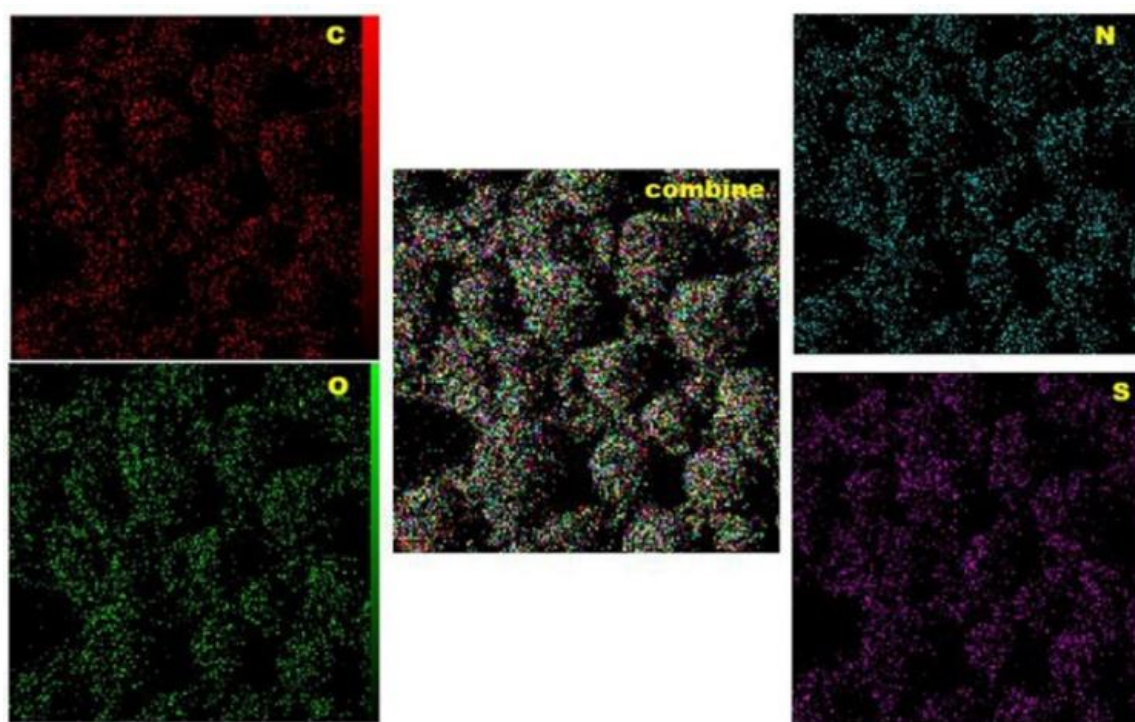
Многообразие вариантов катион–анионных пар ионных жидкостей делает их перспективными для использования в самых разных каталитических процессах. Например, авторы работы [20] получили и охарактеризовали катализаторы синтеза гетероциклических соединений – ксантанов, которые обладают набором биологических свойств [21 – 24]. Системы состояли из носителя – полистирола и активной фазы на основе имидазольного производного, модифицированного серной или соляной кислотой,

причем в двух исполнениях, первое – в катионной части лишь один ион гетероциклического соединения (PS–Im–Cl), во втором – два последовательно сшитых фрагмента (PS–(Im)<sub>2</sub>–SO<sub>3</sub>H), а также образец без ионной жидкости (PS–Cl). Интересны результаты СЭМ полученных образцов (Рисунок 2). На изображении немодифицированного PS–Cl видна сферическая структура с гладкой поверхностью. В процессе нанесения проявляется заметная шероховатость на гранулах полимера, которая указывает на успешную иммобилизацию.



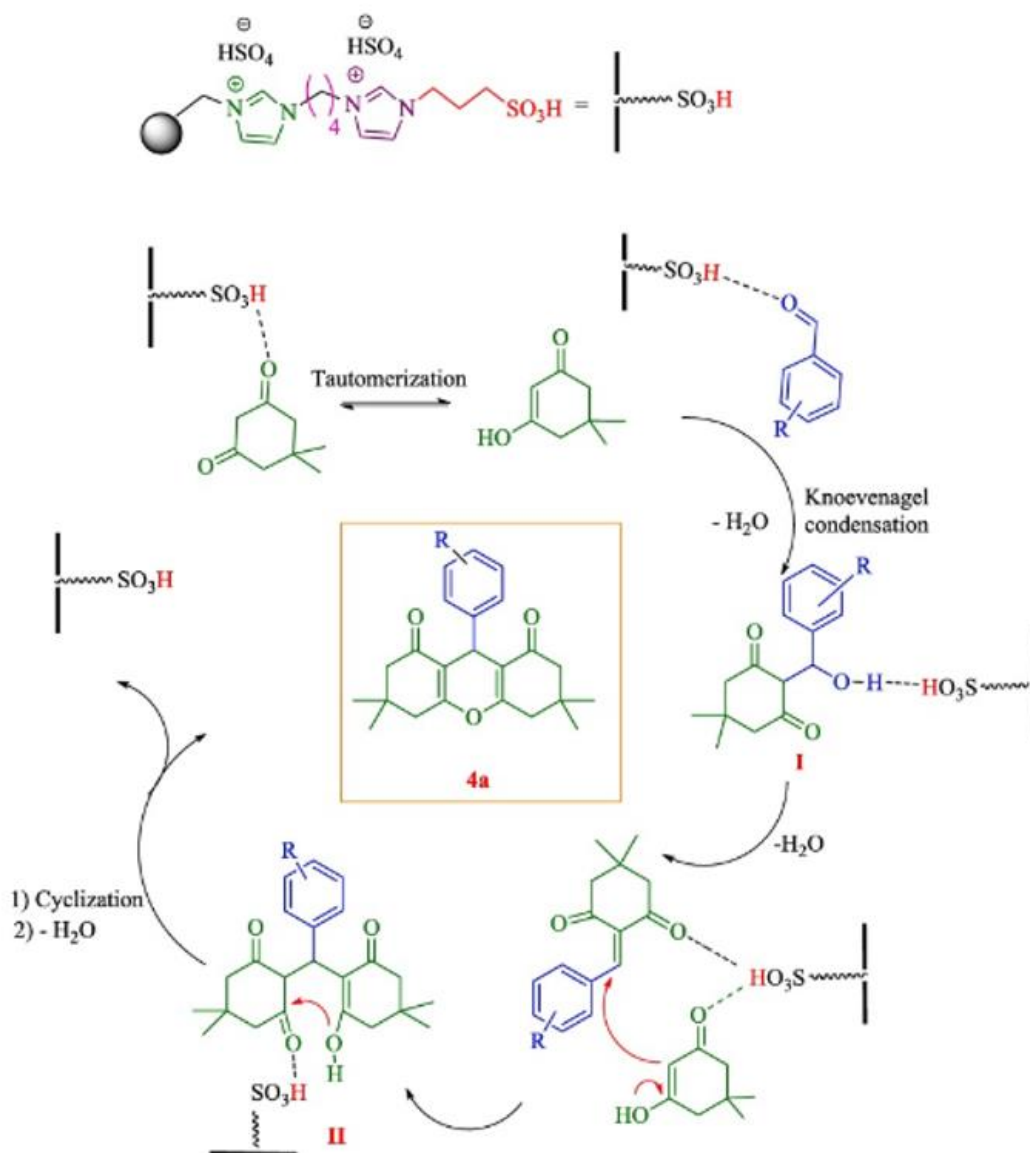
**Рисунок 2.** СЭМ изображения образцов (а) PS–Cl, (б) PS–Im–Cl, and (в) PS–(Im)<sub>2</sub>–SO<sub>3</sub>H [23].

Из элементного анализа видно, что иммобилизация происходит равномерно, судя по распределению основных составляющих. (Образец PS–(Im)<sub>2</sub>–SO<sub>3</sub>H) (Рисунок 3)



**Рисунок 3.** Распределения основных элементов образцов PS–Im–Cl, PS–(Im)<sub>2</sub>–SO<sub>3</sub> [23].

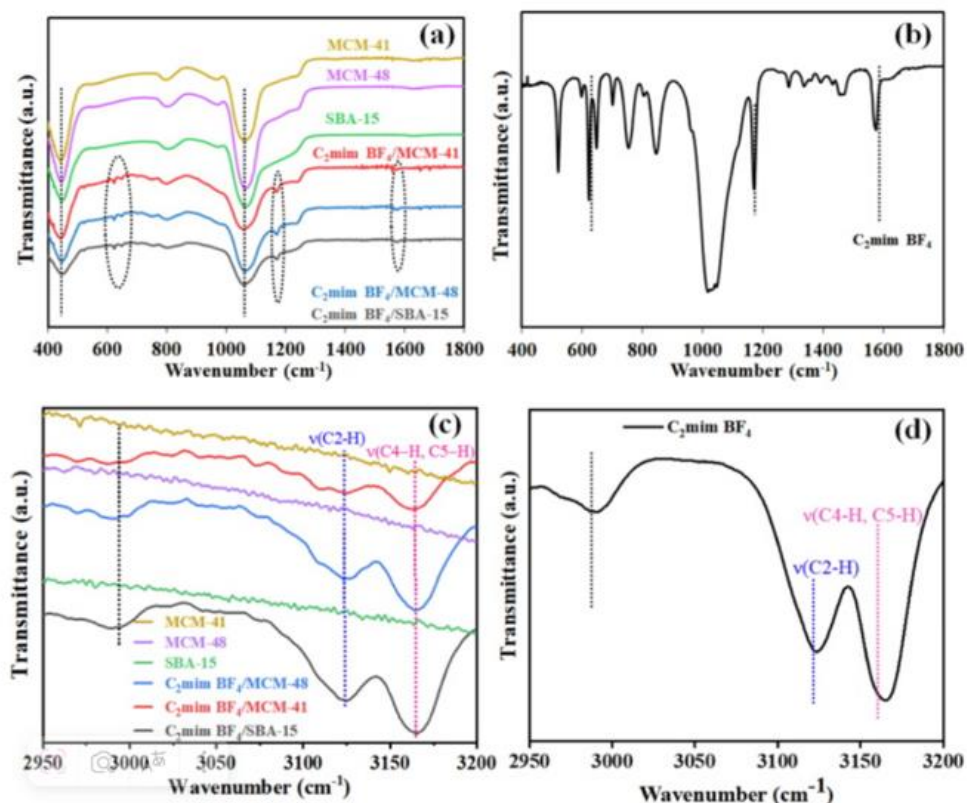
Присутствие азота также подтверждает иммобилизацию производного. Проанализировав результаты каталитических реакций, авторы пришли к выводу, что наличие двойного катиона заметно ускоряет процесс и позволяет существенно повысить конверсию, а также предложили механизм реакции (Рисунок 4). Применение PS-(Im)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H в качестве кислотного катализатора облегчает образование производных ксантена за счет активации карбонильных групп. Первоначально проводят реакцию Кнёвенагеля между альдегидом и димедоном в присутствии PS-(Im)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, которая приводит к промежуточному соединению I. Затем происходит взаимодействие енольного таутомера димедона и I с образованием продукта II. Продукт 4 получают циклизацией и удалением H<sub>2</sub>O из промежуточного – II. Наконец, катализатор регенерируют и используют повторно, при этом активность не снижается в 8 последовательных циклах



**Рисунок 4.** Механизм реакции синтеза ксантановна катализаторе PS-(Im)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> [23].

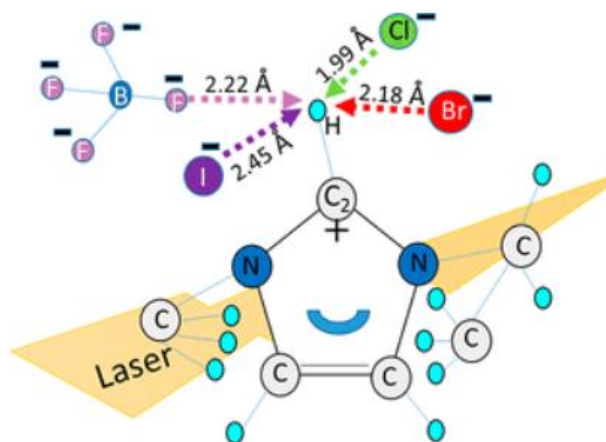
В процессе приготовления нанесенных каталитических систем на основе ионных жидкостей необходимо обращать внимание не только на состав самой активной фазы, но и на природу подложки. В настоящее время существует огромное количество разнообразных веществ, которые подходят на роль носителя в составе катализатора: мезопористые производные кремния [25 – 27], цеолиты [28, 29], глины [30, 31], полимеры [32 – 34], углерод [35, 36], углеродные нанотрубки [37 – 39], наночастицы металла/металлооксидов [40 – 42], но наиболее интересным является диоксид кремния из-за его высокой удельной площади, термической стабильности в широком интервале температур, а также возможности настройки свойств поверхности [43, 44]. Самыми распространенными разновидностями кремниевых подложек являются кремнеземы типа SBA-15, MCM-41, силикагель и др., которые характеризуются упорядоченной структурой, четко определенной геометрией пор, а также механической прочностью.

Существует несколько основных способов нанесения активной фазы на поверхность. Например, метод пропитки, в процессе которого пористый носитель, такой как силикагель или его мезопористые наночастицы, вымачивают в растворе ионной жидкости. При этом компонент ИЖ проникает в поры за счет капиллярных сил, что приводит к образованию SILs (Supported Ionic Liquids). Преимуществом данного метода является его относительная простота и экономичность, благодаря чему он широко используется, в том числе и в промышленности, позволяя легко настраивать количество активной фазы путем регулирования концентрации раствора и времени пропитки. Наиболее часто применяемые растворители – дихлорметан, ацетон, ацетонитрил, их достаточно легко можно удалить по завершению синтеза сушкой или вакуумным выпариванием [45, 46]. В работе [45] авторы нанесли методом пропитки тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия на поверхность кремнеземов SBA-15, MCM-41 и MCM-48. Из гетерогенных катализаторов путем литья из раствора были получены композитные мембраны, которые тестировали в процессе поглощения CO<sub>2</sub> из метано-гелиевой смеси. Для подтверждения структуры ИЖ до и после иммобилизации получили ИК-спектры (Рисунок 5). В области отпечатков пальцев видно, что полосы, связанные с анионом BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ИЖ при 752, 1017, 1116, 1171 и 1285 см<sup>-1</sup>, смещаются после иммобилизации для всех образцов, при этом сигналы, относящиеся к мезопористым материалам при 441 (Si-O-Si), 795 и 1064 см<sup>-1</sup> (Si-O), уходят в сторону высокого волнового числа.



**Рисунок 5.** ИК–спектры катализаторов в диапазоне  $400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  (a), область C–H ( $2950\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ) колебаний (c),  $\text{C}_2\text{mim BF}_4$  до нанесения в области отпечатков пальцев (b) и в области C–H (d) [45].

Видно, что полоса  $1064\text{ см}^{-1}$  во всех нанесенных системах сместилась в сторону меньшего волнового числа примерно на  $15\text{ см}^{-1}$ , по сравнению с исходной ионной жидкостью. Ранее, эти же авторы в своей работе [47] показали, что в данной ИЖ происходит образование водородных связей (Рисунок 6), что приводит к смещению ИК–полос, приписываемых ее донорным и акцепторным группам.



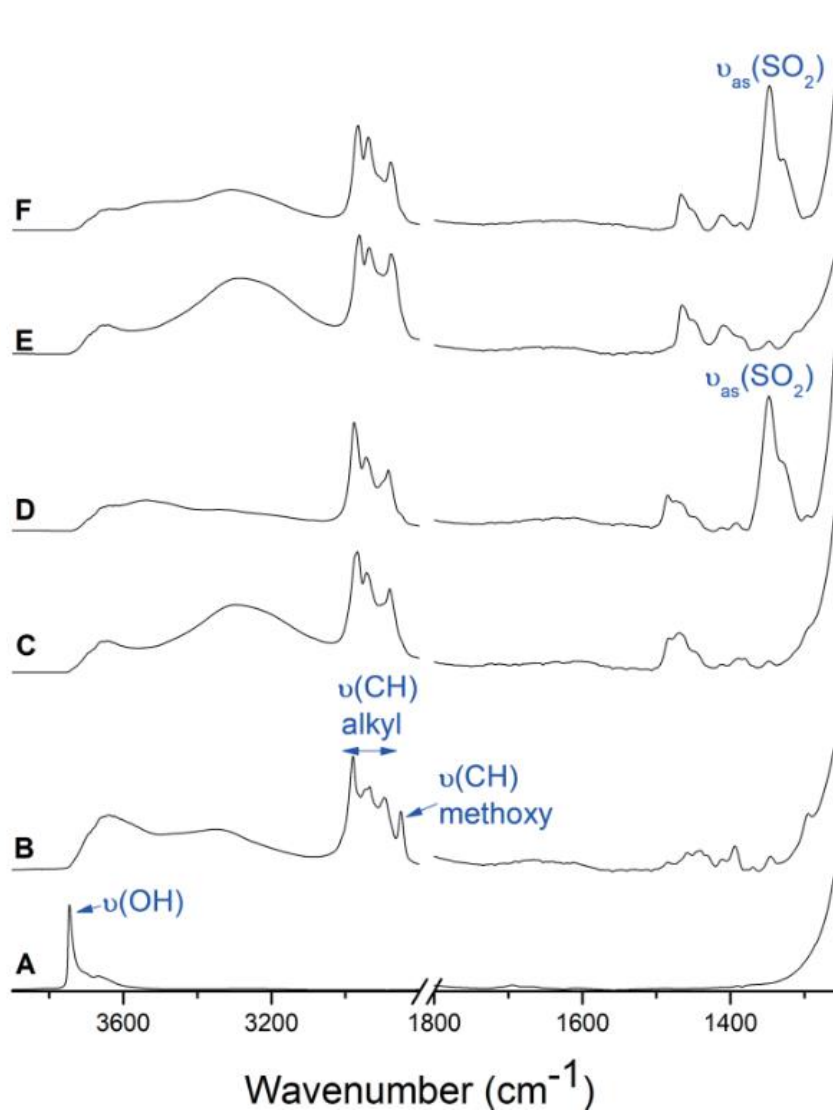
**Рисунок 6.** Образование водородных связей в молекуле с катионом 1–этил–3–метилимидазолия и различными анионами [47].

Кроме того, имеет место сильное взаимодействие между молекулами ИЖ и поверхностью стенок пор, с образованием поли-слоев имидазольного производного вблизи стенки, в результате – движения молекул замедляются и становятся жестче, поэтому колебания ускоряются, а волновое число смещается в сторону уменьшения. Подобный эффект наблюдали еще в нескольких исследованиях похожих систем [48 – 52].

В процессе синтеза необходимо достичь равномерного распределения активной фазы на поверхности носителя, так как в противном случае могут образоваться точки с избытком или недостатком компонента, что приведет к ухудшению каталитических свойств. Композиции, полученные данным методом, широко используются в кислотно-щелочных и металлоорганических реакциях.

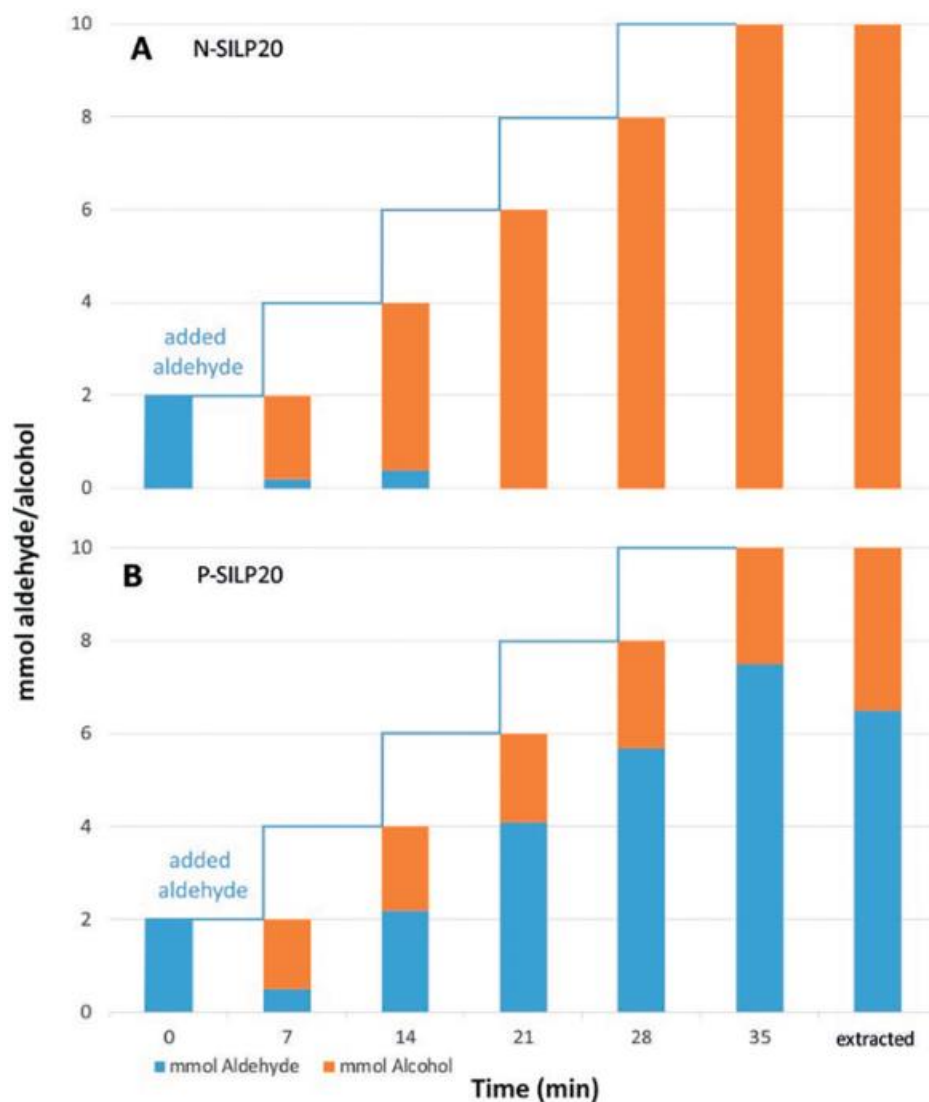
Еще одним способом получения катализаторов на основе ИЖ на носителе является ковалентное присоединение, в процессе которого проводится дополнительная операция по функционализации поверхности специальными молекулами – линкерами, которые уже, в свою очередь, связываются с ионной жидкостью. Самыми распространенными из них являются в свой состав силаны и органосиланы (3-аминопропилтриметоксисилан и (3-хлорпропил) триметоксисилан, и др.), которые образуют ковалентные связи как с поверхностью кремнезема, так и с активным компонентом. Этот способ повышает стабильность каталитической системы и сводит к минимуму вымывание ИЖ в ходе реакций, поэтому выбор молекул линкера существенно влияет на свойства катализатора [53, 54]. Так, в работе [54] гидридные лиганды в прекурсор (1) и активном катализаторе (2), образующиеся на месте  $[\text{Fe}(\text{PNP}^{\text{Me}}-i\text{Pr})(\text{CO})(\text{H})_2]$ , являются сильноосновными и, следовательно, чувствительными к кислотным функциональным группам, таким как гидроксильные силикагеля. Для получения устойчивой каталитической системы на поверхность в три этапа ковалентно пришили соответствующие ионные производные (Рисунок 7). Для начала добавлением 3-йодпропилтриметоксисилана получали интермедиат SILP[I], который обрабатывали трибутиламином или трибутилфосфином с образованием N-SILP[I] и P-SILP[I] соответственно. В результате, после проведения реакции с литий-бис(трифторметансульфонил)имидом получили каталитические системы N-SILP[NTf<sub>2</sub>] и P-SILP[NTf<sub>2</sub>].





**Рисунок 8.** ИК–спектры (A) силикагеля, (B) SILP[I], (C) N–SILP[I], (D) N–SILP[NTf<sub>2</sub>], (E) P–SILP[I] и (F) P–SILP[NTf<sub>2</sub>] [54].

В качестве тестовой реакции определения активности полученных SILP систем на основе ковалентно связанных ионных жидкостей [N<sub>4441</sub>][NTf<sub>2</sub>] и [P<sub>4441</sub>][NTf<sub>2</sub>] проводили гидрирование 4–фторбензальдегида до 4–фторбензилового спирта. Интересно, что в испытаниях на стабильность путем многократного добавления альдегида после каждого цикла реакции (Рисунок 9) было обнаружено, что система на основе N–SILP[NTf<sub>2</sub>] устойчива, а TON и TOF составляют 1000 и 1714 ч<sup>-1</sup> соответственно, а вот P–SILP20 почти полностью потерял активность уже после первого цикла. Авторы предполагают, что такое поведение катализатора на основе [P<sub>4441</sub>][NTf<sub>2</sub>] связано с наличием остаточных поверхностных гидроксильных групп, на что указывает сравнение спектров ЯМР<sup>29</sup>Si P–SILP20 и N–SILP20.

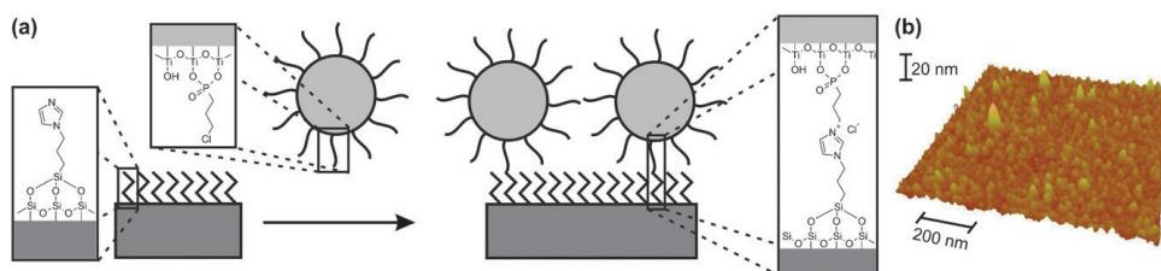


**Рисунок 9.** Регенерация катализатора для SILP–гидрирования 4–фторбензальдегида в различных ионных жидкостях. (А)  $[N_{4441}][NTf_2]$  и (В)  $[P_{4441}][NTf_2]$  [54].

Более сложным является метод инкапсулирования активного компонента в нанокапсулы или матрицы из кремнезема. Главным преимуществом данного подхода является высокий уровень контроля над загрузкой и скоростью высвобождения ИЖ, что позволяет предотвратить выщелачивание и обеспечить тем самым четко определенную каталитическую среду [55, 56]. Как правило, процесс начинается с синтеза структур носителя с закрытыми полостями с последующим введением ионной жидкости в объем адсорбента, что обеспечивает крайне высокую герметичность полученных частиц, это важно для реакций, в которых нужно строго контролировать момент выделения активной фазы, например, там, где контролируемая среда имеет решающее значение для стабильного поведения катализатора или в процессах разделения.

Наконец, существует еще один универсальный, но относительно сложный способ формирования каталитических композиций – послойная сборка, которая позволяет последовательно наносить слои ионной жидкости и активного компонента на твердую подложку. Преимуществом данного подхода является высокий уровень контроля количества ИЖ, при этом можно регулировать количество слоев и их толщину в соответствии с требуемой каталитической активностью. Полученные в результате системы обладают повышенной стабильностью и могут использоваться в различных каталитических реакциях [57 – 59].

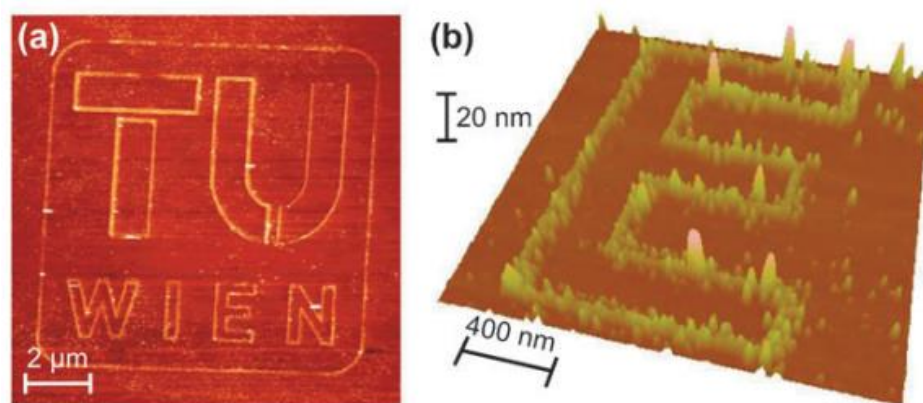
На Рисунке 10 представлен способ послойного осаждения наночастиц на основе диоксида титана, соединенных имидазольными мостиками [58].



**Рисунок 10.** А – Схема получения монослоев  $\text{TiO}_2$ -наночастиц на кремниевых подложках. В – АСМ-изображение монослоя наночастиц на кремниевой подложке [58].

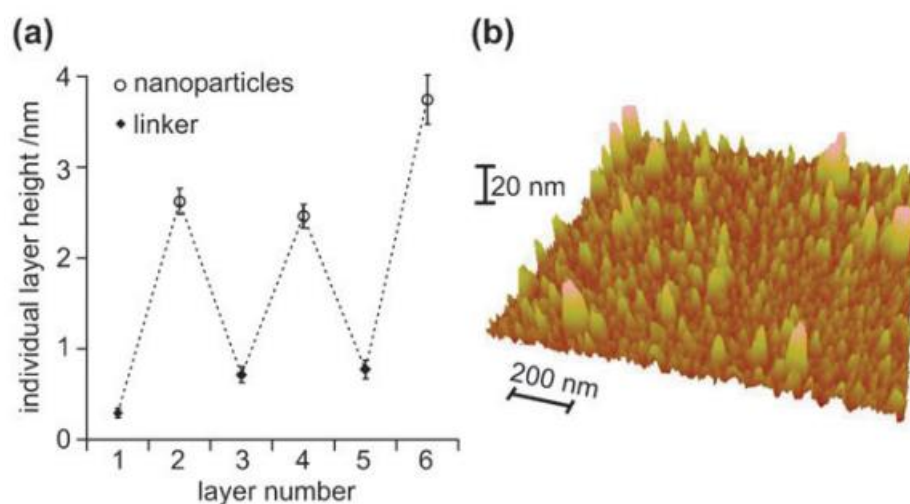
Промытые и активированные УФ-излучением/озоном подложки из кремниевых пластин погружали в 100-миллимолярный раствор производного имидазолия в этаноле, после выдержки их обрабатывали ультразвуком в изопропанолe и сушили током воздуха. По эллипсометрической характеристике модифицированных образцов установили, что насыщение поверхности органическими молекулами достигается в течение 30 минут, а измеренная толщина  $0.29 \pm 0.05$  нм соответствует ожидаемому значению для образования полного монослоя имидазольным производным. Нанесение наночастиц диоксида титана на модифицированные пластины осуществлялось путем осаждения из раствора с концентрацией 0.01 мг/мл, путем ковалентного связывания частиц в результате реакции нуклеофильного замещения между имидазольными и хлорэтильными группами (Рисунок 10 А). Эллипсометрия показала значения толщины  $2.63 \pm 0.25$  нм, что близко к пределу плотной упаковки для системы на основе данных наночастиц, что так же подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рисунок 10 В), где виден однородный слой частиц с полностью покрытой поверхностью, т. е. кремниевая подложка не наблюдается.

Любопытно, что авторы доказали эффективность нанесения путем формирования структурных монослоев за счет пассивирования исходной поверхности октадецилтрихлорсиланом. Образцы, с нанесённым рисунком, были модифицированы наночастицами диоксида титана согласно способу выше. АСМ–изображение (Рисунок 11) показало высокую точность формирования изображения с образованием плотного монослоя.



**Рисунок 11.** Изображения структурированного монослоя наночастиц, нанесенного на предварительно подготовленную поверхность; (А) – полный рисунок, (В) — часть структуры с высоким разрешением [58].

Данным способом можно так же получать и многослойные структуры с точным контролем количества слоев, за счет многократного погружения в раствор имидазольного производного инаночастиц. На Рисунок 12 А показана толщина каждого отдельного слоя видно, что первый (имидазолий) и второй слою (наночастицы) имеют толщины, характерные для образцов с однократным нанесением. Однако третий слой ионного производного примерно в два раза больше, чем первый, при одинаковом времени осаждения, что можно объяснить большей удельной поверхностью предшествующего слоя наночастиц по сравнению с плоской подложкой. Слой 4, состоящий из диоксида титана, имеет практически ту же толщину, что и предыдущий (слой 2). Видно, что с ростом количества слоев накапливается неровность поверхности, приводящая к увеличению общей площади поверхности и закрепления большего количества вещества при каждом новом нанесении. На изображении, полученном с помощью атомно–силового микроскопа, заметна (Рисунок 12 В) шероховатость поверхности выше, чем для образца монослоя на Рисунке 11 в самом начале.



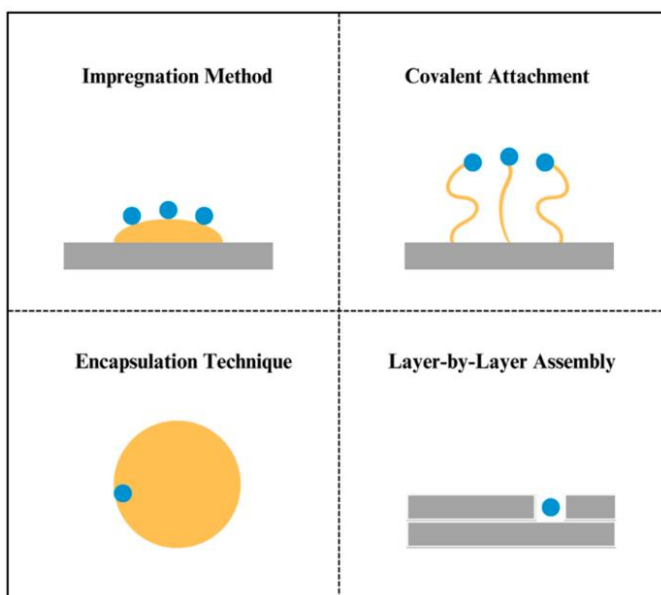
**Рисунок 12.** Изготовление многослойных наночастиц диоксида титана: (А) – эллипсометрически измеренная высота каждого слоя, (В) – АСМ–снимок топографии поверхности после нанесения 3 слоев молекула линкер – производное имидазолия [58].

Механическую устойчивость полученных систем определяли с помощью микроскопии поперечных сил (МПС), для чего проводили сканирование поверхности в контактном режиме, изменяя силу давления на кантилевер. В результате установлено, что образцы, построенные на связях Si–O–Ti выдерживают усилие до 24 нН, что сопоставимо со значениями для P–O–Ti систем, которые считаются достаточно прочными [60].

Таким образом, послойная сборка позволяет создавать стабильные структуры для сложных каталитических сред, где требуется точный контроль процесса, а также используется при создании мембран и покрытий с заданными свойствами.

Каждая из рассмотренных стратегий синтеза обладает рядом преимуществ, позволяющих получать системы для конкретных нужд. В зависимости от выбранного метода можно точно настроить свойства катализаторов согласно требуемым факторам по стабильности, устойчивости к выщелачиванию и контролю количества ионной жидкости. Пропитка – быстрый и простой подход, который позволяет гибко регулировать содержание активного компонента за счет капиллярных сил. Ковалентное нанесение происходит за счет образования прочной связи между подложкой и молекулами ИЖ, что приводит к повышению стабильности и минимизирует вымывание, поэтому она больше подходит для процессов, где требуется длительный срок службы катализатора. Инкапсуляция обеспечивает высокую степень контроля над удержанием и распределением активной фазы и обеспечивает стабильную каталитическую среду, что полезно для зондирования и контролируемого катализа. Послойная сборка позволяет получать точно структурированные и многослойные композиции, обеспечивая универсальную платформу для создания специальных систем с повышенной стабильностью и долговечностью.

Для наглядности на Рисунке 13 приведены схематические изображения систем, полученных различными методами, где серым цветом обозначен носитель, оранжевым – ионная жидкость, голубым – активный компонент каталитической системы [61].



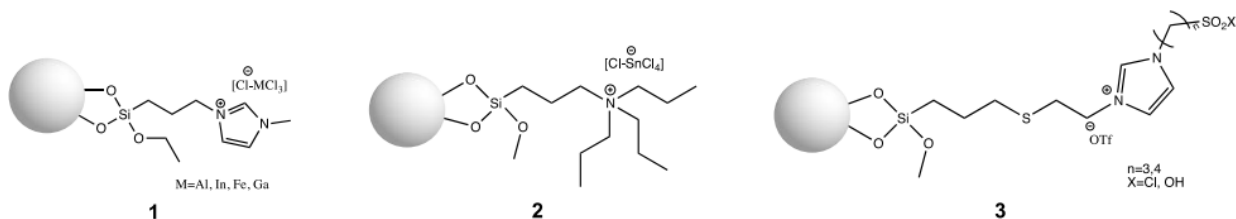
**Рисунок 13.** Схематичные изображения иммобилизованных ИЖ, полученных разными методами; а) пропитка, б) ковалентное связывание, в) инкапсуляция, г) послойная сборка [61].

Для проведения многих процессов требуются катализаторы с кислотными центрами. Соответственно, в зависимости от типа кислотных центров ионные жидкости можно поделить на льюисовский и бренстедовские.

### 1.3. Иммобилизованные ИЖ с кислотными центрами

#### 1.3.1. Кислоты Льюиса

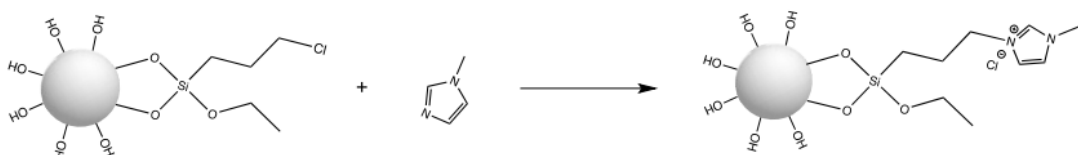
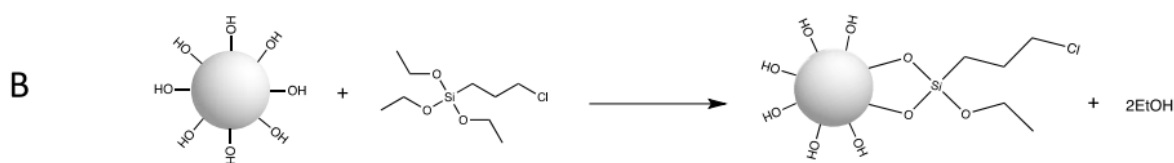
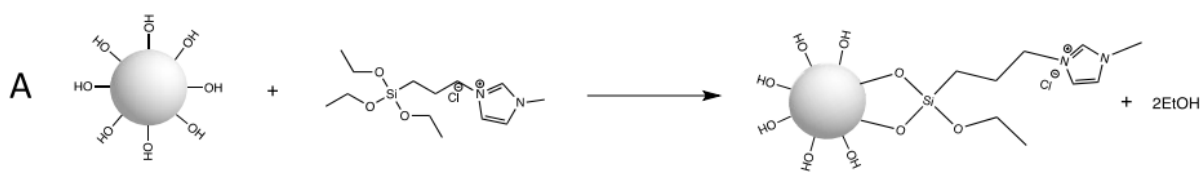
Обычно данный тип систем синтезируют, закрепляя ИЖ через катион с получением структур, изображенных на Рисунке 14. Из рисунка видно, что льюисовский кислотный центр может быть расположен как в алкильной цепи катиона, которая модифицирована группами  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  или  $-\text{SO}_2\text{OH}$ , так и в анионе, который является производным галогенида металла, образующемся в ходе реакции комплексообразования.



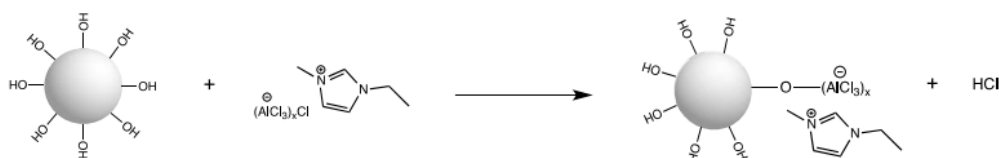
**Рисунок 14.** Примеры ковалентно иммобилизованных ионных жидкостей [44].

В работе [62] авторами получены системы с использованием двух разных методов иммобилизации ИЖ из хлоралюмината имидазолия на носителях. Первым вариантом синтеза была иммобилизация с помощью аниона (Рисунок 15), а вторым – через катион (1, Рисунок 14), где хлорид алюминия вводился в структуру ИЖ в ходе реакции комплексообразования.

### via CATION



### via ANION

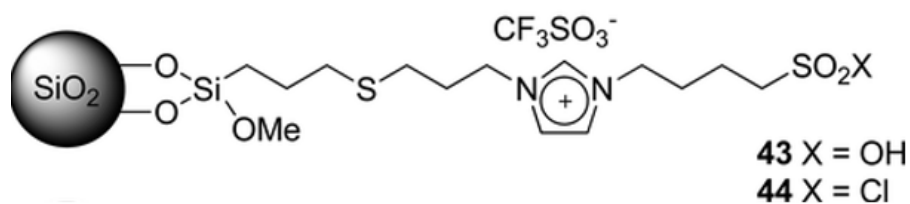


**Рисунок 15.** Ковалентная иммобилизация ионной жидкости на поверхности кремнезема через катион и через анион; а) закрепление на носителе путем прямой иммобилизации, б) путем сбора структуры на носителе [44].

Полученные гетерогенные катализаторы протестированы в алкилировании по Фриделю-Крафтсу, в результате чего было установлено, что наиболее эффективна система **1** (конверсия и селективность по основному продукту составили >90%), низкая активность анион-закрепленного обусловлена частичным вымыванием активной фазы из-за несвязанных фрагментов ИЖ на поверхности кремнезема. Для сравнения, та же реакция, но без ионной жидкости, а с иммобилизованным  $\text{AlCl}_3$  на поверхности кремнезема, дала только 15.7% основного продукта. Из примененных подложек лучшая активность на МСМ-41, что объясняется большей площадью поверхности и, соответственно, увеличенным количеством активного компонента.

В следующем исследовании катализаторы на основе хлоралюмината, также полученные разными, в том числе золь-гель, методами, тестировали в реакции алкилирования бензола по Фриделю-Крафтсу различными олефинами, а также в реакции ацилирования [63]. Снова имело место выщелачивание ионной жидкости в системе, полученной путем анионного комплексообразования. Наилучшую активность продемонстрировал катализатор с иммобилизацией ИЖ через катион, причем на нем достигнута почти полная конверсия субстрата и высокая селективность по моноалкилированному продукту даже при низкой температуре реакции – 20 °С. При помощи ЯМР установлено, что низкая активность других композиций была результатом лишь частично связанных кислотных анионов на поверхности подложки.

В работе [64] получили ИЖ на основе трифлатов с льюисовскими центрами (3, Рисунок 14) и применили их в синтезе бис(индолил)метанов (Рисунок 16) [65], этерификации уксусной или декановой кислоты различными спиртами, нитровании ароматических соединений и присоединении индола к винилкетонам [93]. Образование ковалентной связи в данных системах происходило между молекулами ионной жидкости и гидроксильными группами на поверхности модифицированного носителя. Полученные системы эффективно показали себя как с точки зрения конверсии, так и возможности повторного использования во всех вышеперечисленных реакциях, благодаря повышению устойчивости при замене аниона хлоралюмината на трифлат и образованию центра Льюиса в катионе.

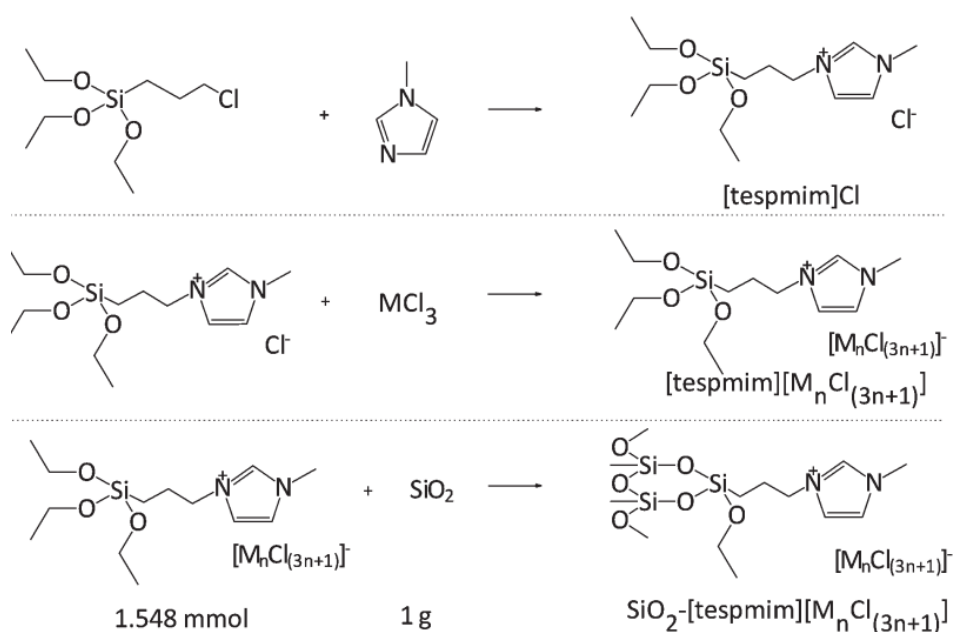


**Рисунок 16.** Ионная жидкость на основе трифлатов с льюисовскими центрами [64].

В работе [67] авторы подробно изучили влияние природы подложки, для чего получили катализаторы на основе хлоралюмината имидазолия на двух различных кремнеземах: MCM-41 и SBA-15, а также на активированном угле и стекле. Активность полученных систем определяли в реакции газофазной тримеризации изобутена при атмосферном давлении в реакторе с неподвижным слоем. Оказалось, что только образцы на производных кремния обеспечивают протекание указанного процесса, в прочих системах в основном наблюдалась реакция алкилирования. Главным преимуществом

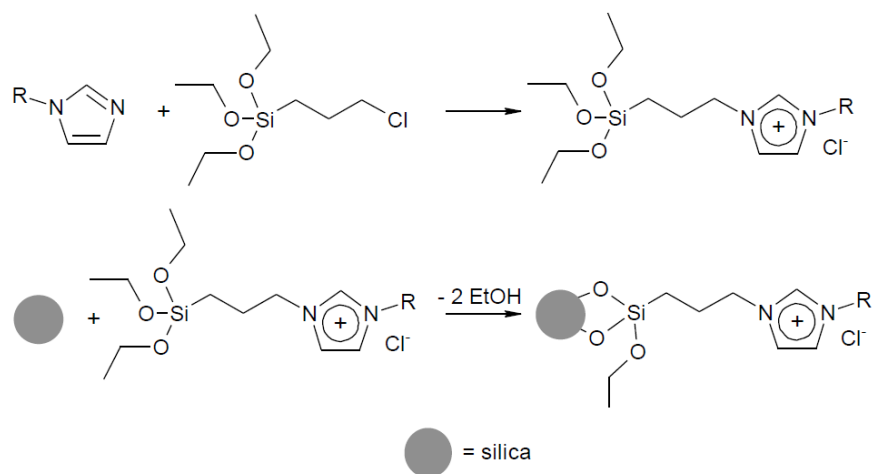
МСМ–41 являлись каналы с правильной гексагональной решеткой, выполняющие функцию микрореактора.

Ионные производные на основе хлоргаллата (III) имидазолия ковалентно привязывали к кремниевому носителю и применяли в реакциях циклоприсоединения Дильса-Альдера для синтеза промежуточных продуктов фармацевтических активных субстанций, ароматизаторов и отдушек (Рисунок 17) [25]. В полученных катализаторах имела место иерархическая структура пор, в которой были представлены микро-, мезо- и макропоры, что существенно облегчало диффузию реагента к активным центрам и высвобождение продуктов реакций. При сравнении полученных результатов с литературными данными установлено, что катализатор на основе хлоргаллата (III) обеспечивает более высокую конверсию и селективность при коротком времени реакции, а также устойчив в пяти последовательных циклах без существенного снижения активности.



**Рисунок 17.** Получение ионных производных на основе хлоргаллата (III) имидазолия на кремниевом носителе [25]

Примером успешного применения нанесенных катализаторов на основе ИЖ является циклоприсоединение  $CO_2$  для синтеза карбонатов в присутствии Zn-центра Льюиса. Известно, что данный центр координируется с атомом кислорода эпоксидов, и происходит нуклеофильная атака галогенидного аниона на атом углерода эпоксидов. Ионное производное на основе (3-хлорпропил)триэтоксисилана и 1-алкилимидазола закрепляли на различных материалах, таких как макро/мезопористый кремнезем, МСМ–41, MSU–F (ячеистая пена) и MSU–H (крупнопористый 2D–гексагональный) (Рисунок 18).



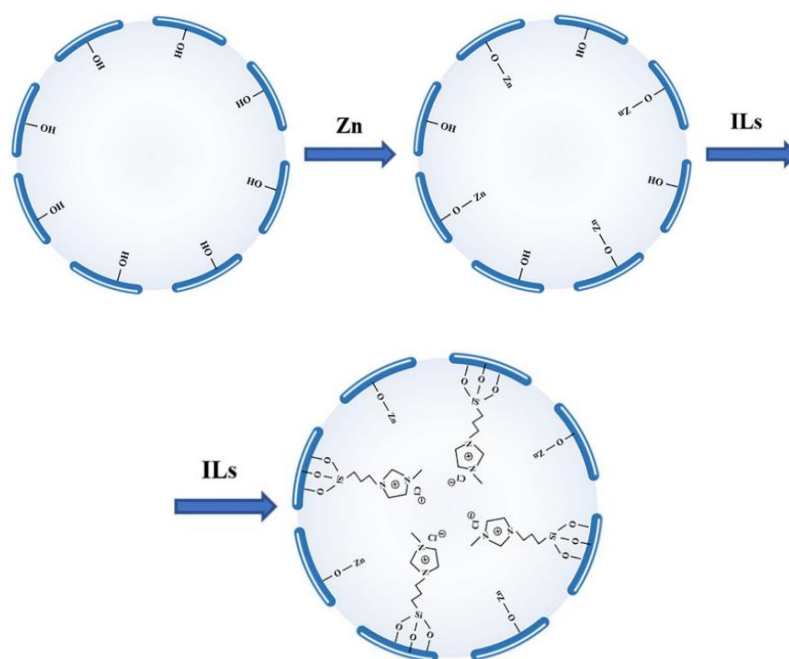
**Рисунок 18.** Получение ионного производного на основе (3-хлорпропил) триэтоксисилана и 1-алкилимидазола на кремнеземах [68].

Полученные системы протестировали в модельной реакции синтеза циклического карбоната из  $\text{CO}_2$  и оксида стирола (ОС) совместно с сокатализатором – бромидом цинка, который обладает высокой активностью в данном процессе [69]. В результате удалось повысить выход стирольного карбоната (СК) до 72% по сравнению с 16% при использовании только нанесенного ионного производного, что свидетельствует о сильном синергетическом эффекте этой бинарной каталитической системы, поскольку реакция в присутствии только бромида цинка практически не протекала. Из Таблицы 2 видно, что выход стиролкарбоната возрастает с удлинением алкильной цепи в ионном производном, это можно объяснить их повышенной липофильностью, и, как следствие, большей растворимостью субстратов, что облегчает их контакт с активными центрами, аналогичный эффект был замечен в работе [70]. Для носителя установлен порядок активности:  $\text{@SiO}_2 > \text{MSU-F} > \text{MSU-H} > \text{MCM-41}$  – видно, удельная площадь поверхности не оказывает существенного влияния, а ключевым фактором является размер пор, поскольку система с MCM-41, обладающая наибольшей площадью поверхности и наименьшим размером пор показала себя хуже остальных так как, доступ субстрата к активным центрам ограничен [71].

**Таблица 2.** Реакция синтеза циклического карбоната из CO<sub>2</sub> и оксида стирола с использованием различных катализаторов. Условия реакции: ОС, 0.13 моль; иммобилизованный катализатор, 0.5 моль%; ZnBr<sub>2</sub>, 0.1 моль%; 110°C; 4 ч; 700 об/мин [71].

Катализатор	Конверсия оксида стирола (%)	Выход стирол-карбоната (%)
[mtespim]Cl/@SiO <sub>2</sub>	82	75
[btespim]Cl/@SiO <sub>2</sub>	87	78
[mtespim]Cl/MCM-41	66	48
[mtespim]Cl/MCU-F	81	66
[mtespim]Cl/MCU-H	76	52

В исследовании [56] авторы получили гексагональные мезопористые кремнеземы MCM-41, MSN, BMMs с функциональными группами Zn и нанесли на них ионное производное, полученное при взаимодействии 3-хлорпропилтриметоксисилана и N-метилимидазола (Рисунок 19).

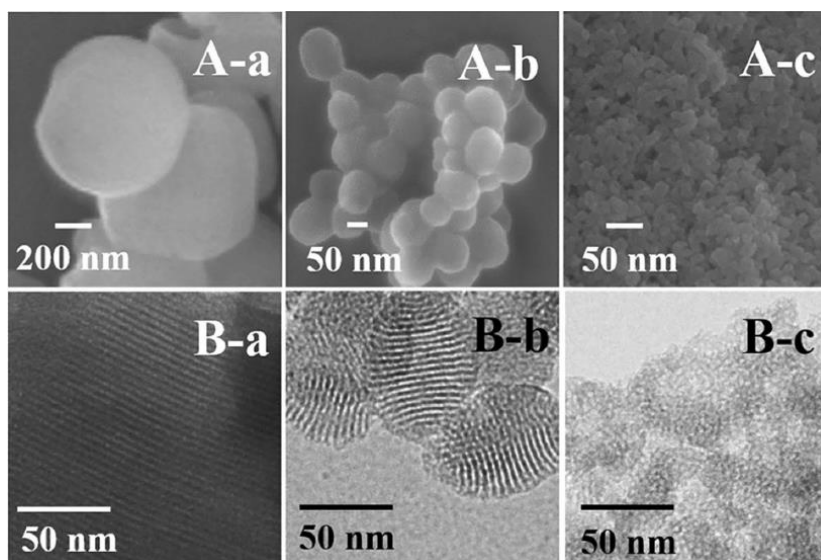


**Рисунок 19.** Получение нанесенных ионных производных имидазола с введением активных атомов Zn [56].

Катализаторы, получившие обозначения – MCM-41/Zn-ILs, MSN/Zn-ILs, BMMs/Zn-ILs, были протестированы в модельной реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к оксиду пропилена (ОП) в автоклаве при перемешивании, в результате которой получалась смесь из ОП и 1,2-пропиленгликоля (ПГ) в виде побочного продукта, образующегося при гидролизе в присутствии H<sub>2</sub>O.

Получение именно заданных систем подтвердили методом ИК-спектроскопии, где после прививки Zn и ИЖ относительная интенсивность пика при 960 см<sup>-1</sup>, изначально соответствующего деформационным колебаниям Si-OH постепенно ослабевала и полностью исчезала. Кроме того, после иммобилизации металла появилась новая полоса при 1560 см<sup>-1</sup>, которую авторы отнесли к колебаниям C=O в ацетате цинка [72], а небольшой пик при 1575 см<sup>-1</sup> к C-N и C=N в имидазольном кольце [73].

Интересной выглядела морфология и структура пор в образцах, что показано на Рисунке 20. Частицы MCM-41/Zn-ILs (Рисунок 20 А-а) и MSN/Zn-ILs (Рисунок 20 А-б) имеют структуру сферы со средним диаметром около 800 нм и 80–100 нм соответственно. А вот BMMs производное больше всего отклоняется от формы шара (~50 нм) и образует агрегаты. На ПЭМ изображениях (Рисунок 20 В) можно увидеть упорядоченные мезопористые структуры с чередующимися каналами для MSN/Zn-ILs и MCM-41/Zn-ILs, в то время как BMMs/Zn-ILs имеет большое количество узких мелких пор размером около 2.6 нм.



**Рисунок 20.** А СЭМ– и В ТЭМ–микрофотографии а) MCM-41/Zn-ILs, б) MSN/Zn-ILs и в) BMMs/Zn-ILs [56].

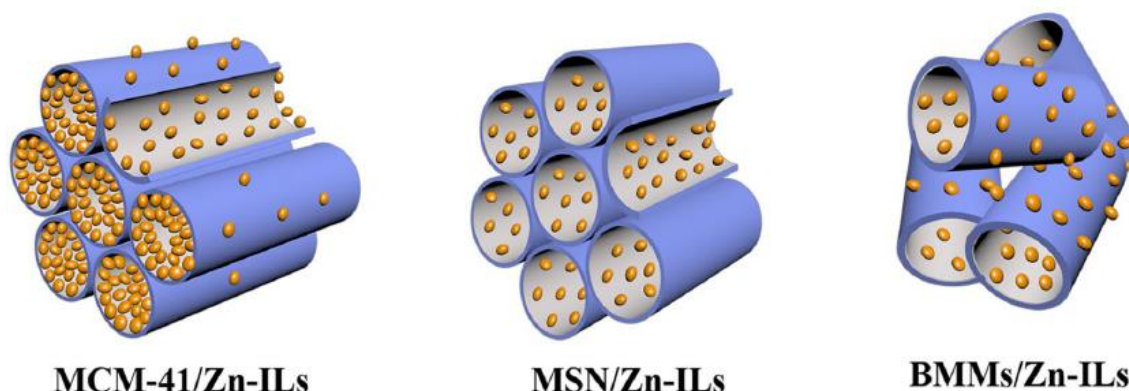
Анализ содержания Zn и ИЖ в катализаторах проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Таблица 3), причем количество ионных

производных определялось по азоту. Поскольку синтез катализаторов проходил в два этапа: присоединение Zn и иммобилизация ионных жидкостей (Рисунок 21), то количество металла уменьшается в ряду BMMs > MSN > MCM-41, что коррелирует с площадью поверхности и объемом пор, но обратнопропорционально длине канала. Авторы объясняют это явление разной доступностью Si-OH на носителях и конкуренцией активных компонентов за связывание.

**Таблица 3.** Количество ИЖ и Zn в каталитических системах по методу масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [56].

Катализатор	Количество элемента (мас. %)			ИЖ (ммоль/г)	Zn (ммоль/г)
	C	N	H		
MCM-41/Zn-ILs	15.48	3.70	2.38	1.3	0.9
MSN/Zn-ILs	17.17	4.43	2.68	1.6	1.2
BMMs/Zn-ILs	10.33	3.18	2.40	1.1	1.9

Анализ структуры материалов с помощью метода рентгеновского рассеяния позволил для каждого образца рассчитать фрактальную размерность (D) – этот показатель говорит о сложности поверхности материала. В результате установлено, что каталитические системы имеют фрактальную структуру, то есть их поверхность имеет сложный, повторяющийся узор. При нанесении цинка и ионной жидкости в MCM-41 активные компоненты в основном оставались на внешней поверхности, в MSN проникали внутрь пор, а в BMM распределялись равномерно как внутри, так и снаружи.

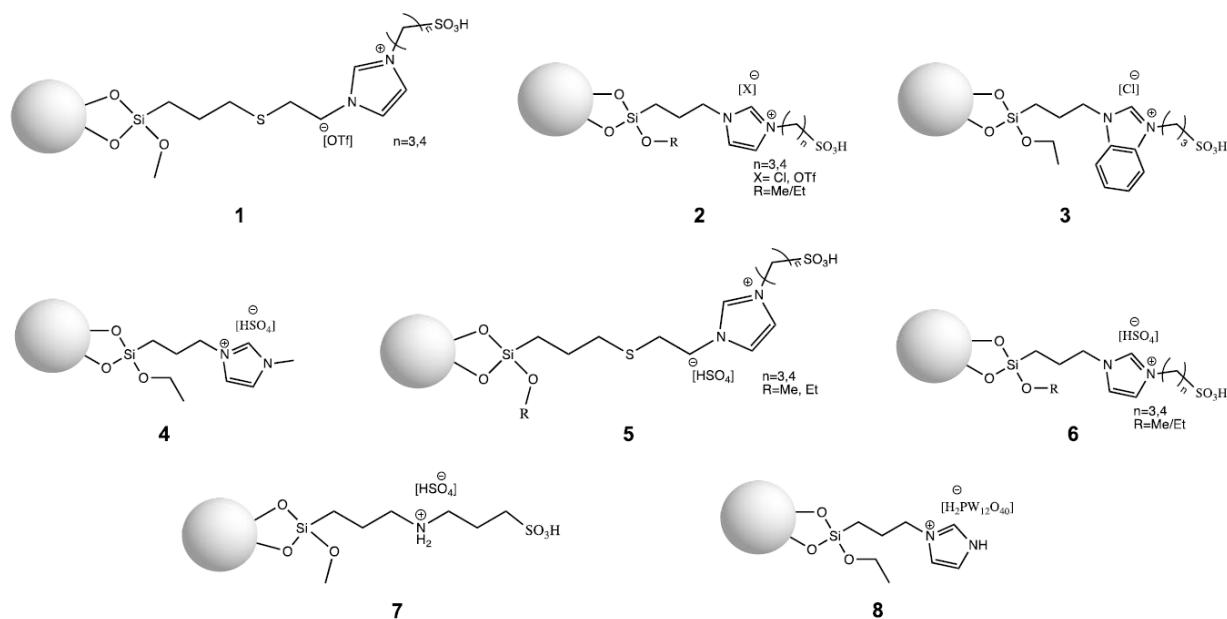


**Рисунок 21.** Схема распределения функциональных групп на мезопористых подложках [56].

Итоговые системы интересны с точки зрения катализа циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  к эпоксиду, поскольку в процессе реакции  $\text{Zn}$  действует как кислота Льюиса, образуя координационные связи с атомом кислорода эпоксидов [74], а галогенид-анион ИЖ осуществляет нуклеофильную атаку на менее стерически доступный атом углерода субстрата [75], что повышает эффективность. Результаты показали, что иммобилизованные катализаторы внутри мезопористого диоксида кремния с короткими и упорядоченными каналами пор обладают более высокой каталитической активностью, так как выходы для MSN/Zn-ILs и BMMs/Zn-ILs составили — 76% и 77% соответственно, а вот в MCM-41/Zn-ILs с морфологией наносфер конверсия всего 33%.

### 1.3.2. Кислоты Бренстеда

Примеры многообразия каталитических систем с ИЖ типа Бренстеда представлены на Рисунке 22. Видно, что чаще всего кислотный центр находится в анионе  $[\text{SO}_3\text{H}]^-$ .



**Рисунок 22.** Примеры каталитических систем типа Бренстеда [44].

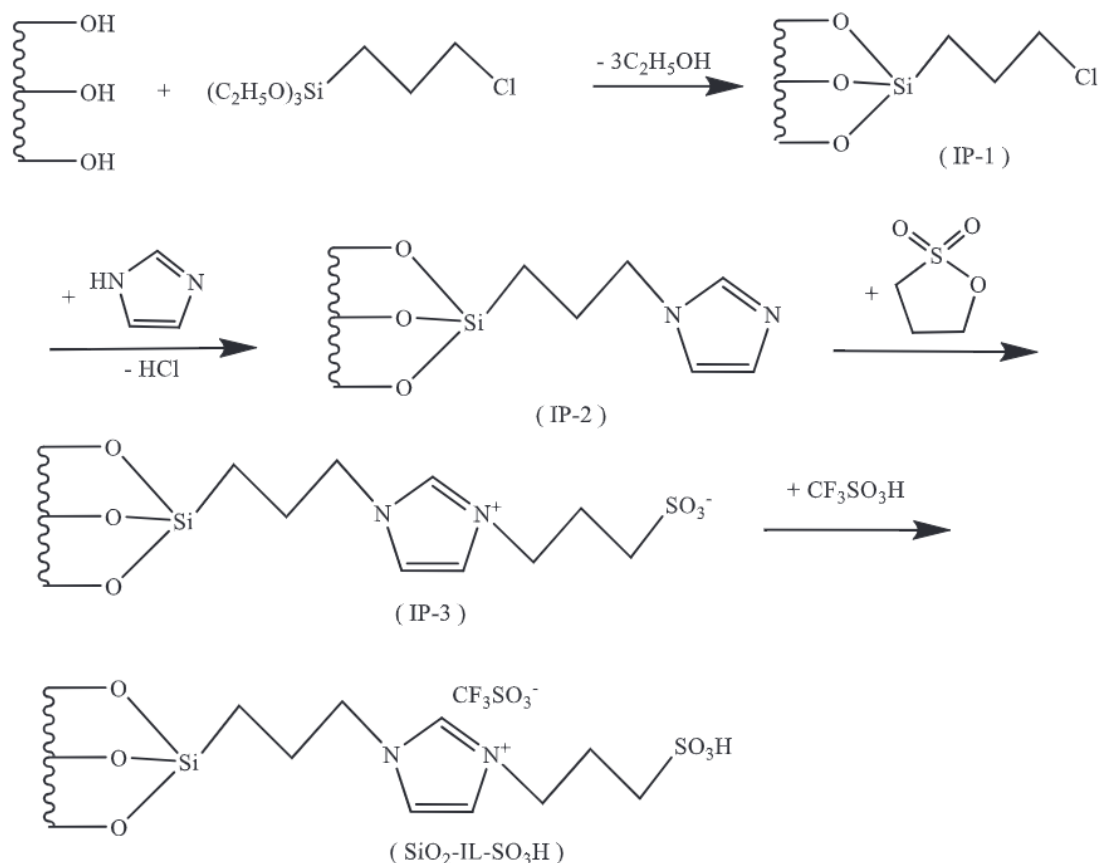
Структуру 1 (Рисунок 22), состоящую из винилимидазолия, модифицированного  $\text{H}$ -группами  $-\text{SO}_3$ , привили на поверхность твердого носителя и протестировали в реакции этерификации олеиновой кислоты и переэтерификации триолеата глицерина метанолом [76]. Установлено, что увеличение количества ИЖ ускоряет превращение олеиновой кислоты, однако в случае триолеата наблюдается противоположный эффект, что обусловлено большим размером молекул субстрата по отношению к порам носителя.

В работе [77] авторы синтезировали катализаторы с  $\text{H}$ -группой на основе трифлатаимидазолия, нанесенного на подложку (Рисунок 23). В результате их применения

в самоконденсации пентаналь до 2-пропил-2-гептена был достигнут выход 69.4%, а селективность по основному продукту составила 89.6%.

Интересным примером применения иммобилизованной ИЖ для получения 1-(бензотиазолиламино) фенилметил-2-нафтолов является система 4, где в качестве носителя использовали рисовую золу. Такой катализатор продемонстрировал высокую величину TOF ( $92 \text{ ч}^{-1}$ ), выход альдегидов составил 90–93%, при этом композицию можно использовать без заметного снижения активности в шести циклах [78]. Этот же катализатор оказался стабильным и эффективным в формилировании аминов: выход 93–97%, TOF 465–7275  $\text{ч}^{-1}$ , 10 циклов без потери активности [79].

Таким образом, многие ионные жидкости, обладающие кислотными центрами Льюиса и Бренстеда, чрезвычайно активны в различных органических реакциях. Анион с кислотной группой оказывает решающее влияние на свойства получаемых композиций, поскольку позволяет регулировать кислотность систем. Наиболее распространенными катионами являются производные имидазолия, алкиламмония, фосфония, пирролидиния, однако выбор конкретного зависит главным образом от субстрата или природы реакции. Иммобилизация ИЖ повышает каталитическую активность за счет улучшенного массопереноса и большей доступности активных центров.



**Рисунок 23.** Синтез катализаторов с Н-группой на основе трифлатаимидазолия, нанесенного на подложку [77].

Многообразие вариантов систем и универсальная природа нанесенных катализаторов на основе ИЖ делает возможным их применение в различных процессах [44, 80, 81].

В работе [82] авторы синтезировали две системы на основе брэнстедовских ионных жидкостей 1-метил имидазолия гидросульфата  $[\text{HMIM}]\text{HSO}_4$  и 1-метил бензилимидазолия гидросульфата  $[\text{HMBIM}]\text{HSO}_4$  на силикагеле. Кислотность ионных производных замерили с помощью спектрофотометрического анализа в УФ-видимом диапазоне. Полученные данные показали, что при добавлении  $[\text{HMIM}]\text{HSO}_4$  интенсивность поглощения непротонированного щелочного индикатора уменьшалась сильнее по сравнению с  $[\text{HMBIM}]\text{HSO}_4$ . Это свидетельствует о том, что  $[\text{HMIM}]\text{HSO}_4$  обладает более высокой кислотной силой, поскольку рассчитанные значения функции Гаммета составили:  $\text{H}_0([\text{HMIM}]\text{HSO}_4) = 0.76$  и  $\text{H}_0([\text{HMBIM}]\text{HSO}_4) = 0.85$ . Причина этого, заключается в заметном стерическом эффекте со стороны метильных заместителей в бензильном производном: протон, расположенный на азоте ( $\text{N}^+$ ), экранирован больше, поэтому в свободном виде образуется реже. После нанесения на подложку из диоксида кремния были получены катализаторы  $[\text{HMIM}]\text{HSO}_4/\text{SiO}_2$  (CAT-1) и  $[\text{HMBIM}]\text{HSO}_4/\text{SiO}_2$  (CAT-2). Успешность получения систем подтвердили методом ИК-спектроскопии. Эти катализаторы использовали для изомеризации н-гексана и н-октана при комнатной температуре. В результате каталитических экспериментов установлено, что обе системы обладают высокой активностью. Интересно, что в отличие от описанных в литературе [83]  $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , в данных композициях наблюдается тенденция к увеличению выхода изомеров н-гексана и н-октана в интервале 20–30 °С. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 40 °С большую роль играют побочные процессы (крекинг, диспропорционирование), и активность может снижаться. Аналогичная зависимость конверсии н-гексана от температуры наблюдалась в работе [84] в среде 1-метил-3-бутилимидазолий хлорида с  $\text{AlCl}_3$ . Катализаторы CAT-1 и CAT-2 оказались эффективнее по сравнению с «суперкислотными» хлороалюминатными ионными жидкостями благодаря наличию кислотных центров Брэнстеда и Льюиса, увеличенной поверхности, присутствию электроноакцепторной группы  $\text{HSO}_4^-$ , которая усиливает кислотные свойства центров  $\text{Si}^{4+}$  как кислот Льюиса, и – высокой поляризации бисульфатной группы, усиливающей протонную проводимость и повышающей общую кислотность материала.

На основании полученных данных авторы предположили, что механизм изомеризации протекает через стадию формирования кислого протона и карбокатиона, после чего происходит перегруппировка (скелетная изомеризация) с образованием разветвленных изомерных алканов. CAT-1 формально активнее чем CAT-2, в реакциях с н-

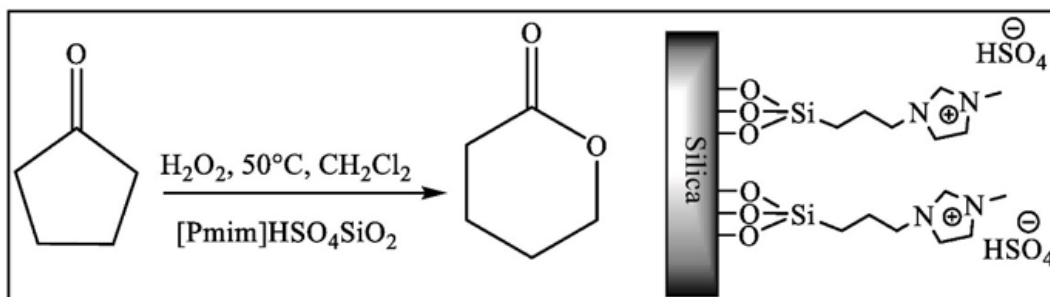
гептаном и н-октаном, это связано с тем, что [HMIM]HSO<sub>4</sub> (в составе CAT-1) обладает более сильными кислотными центрами Бренстеда и/или меньшим стерическим экранированием кислотного протона. Таким образом, комбинация сильного кислотного центра (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), носителя SiO<sub>2</sub> с большой удельной поверхностью и протон-проводящей среды делает синтезированные катализаторы эффективными для изомеризации различных линейных алканов.

## 1.4. Применение иммобилизованных ИЖ в катализе

### 1.4.1. Органический синтез

Способность ИЖ выступать в качестве катализаторов различных органических превращений, от этерификации до гидрирования и реакций Дильса-Альдера, подчеркивает их адаптивность и потенциал для оптимизации сложных химических процессов [56].

Авторами исследования [85] разработан простой и доступный метод синтеза лактонов по реакции Байера-Виллигера, которая основана на окислении соответствующих кетонов с помощью монопероксисульфата калия или перекиси водорода и может катализироваться кислотами, основаниями, соединениями переходных металлов или ферментами [86]. Однако наиболее экологичным вариантом является использование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и гетерогенных катализаторов на основе ионных жидкостей Бренстеда, которые можно легко удалить и использовать повторно. Авторы синтезировали кремнеземный носитель с разветвлённой системой мезо- и макропор, причем последние выступали в роли транспортных магистралей субстрата к активным центрам и нанесли на него ионное производное [pmim-HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> на основе 1-метил-3-(триэтоксипропила) имидазолия гидросульфата в качестве стабильного и доступного катализатора, как показано на Рисунке 24.

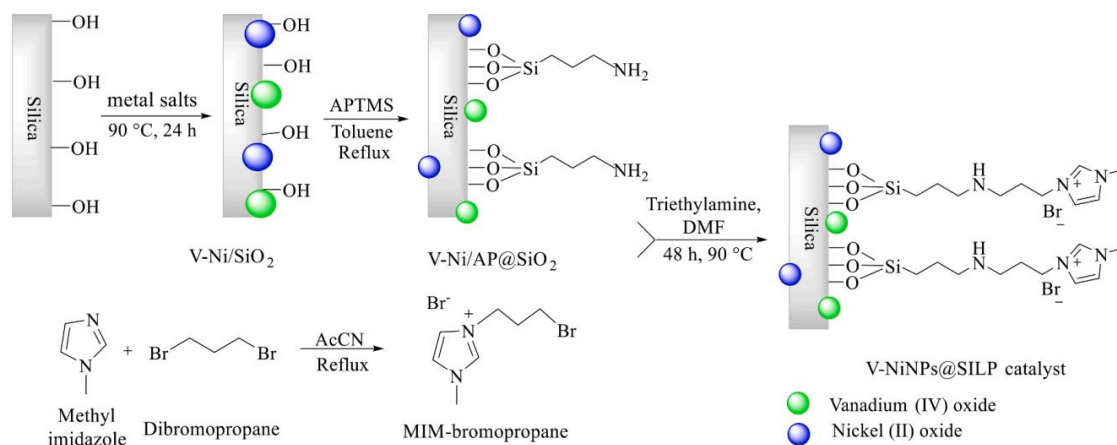


**Рисунок 24.** Окисление циклопентанона Байера-Виллигера [85].

Известно, что перекись водорода может разлагаться в присутствии кислот, поэтому авторы смоделировали условия реакции для смеси катализатора и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 50 °С в дихлорметане, где с помощью йодометрического титрования установили, что даже через 5

часов концентрация окислителя не меняется. Для оптимизации условий реакции на примере окисления циклопентанона, было подобрано соотношение катализатора и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и установлено, что активным компонентом системы является именно гидросульфат. Для подтверждения последнего тезиса провели эксперименты в присутствии двух композиций с разными катионами ИЖ, оказалось, что структура противоиона не играет ключевой роли, так как в обоих случаях в продуктах образуется  $\delta$ -валеролактон с практически одинаковым высоким выходом (до 91%).

Еще одним интересным процессом, где нашли применение катализаторам на основе ИЖ, является получение гомалина, который необходим в фармацевтической промышленности. Реакцию можно разбить на два этапа: из исходного изофорона путем присоединения атома кислорода в реакции эпоксикисления образуется эпоксиизофорон, при восстановлении которого выделяется конечный продукт. Перспективным является применение гетерогенных биметаллических катализаторов на основе ионных жидкостей. Так, авторы исследования [87] разработали композицию V-NiNPs@SILP, содержащую наночастицы оксидов V-Ni на подложке из кремнезема с функционализацией 3-аминопропилтриметоксисиланом (APTMS) для дополнительного введения в систему метилимидазолабромпропана. Все этапы получения образцов с условиями реакций показаны на (Рисунок 25).

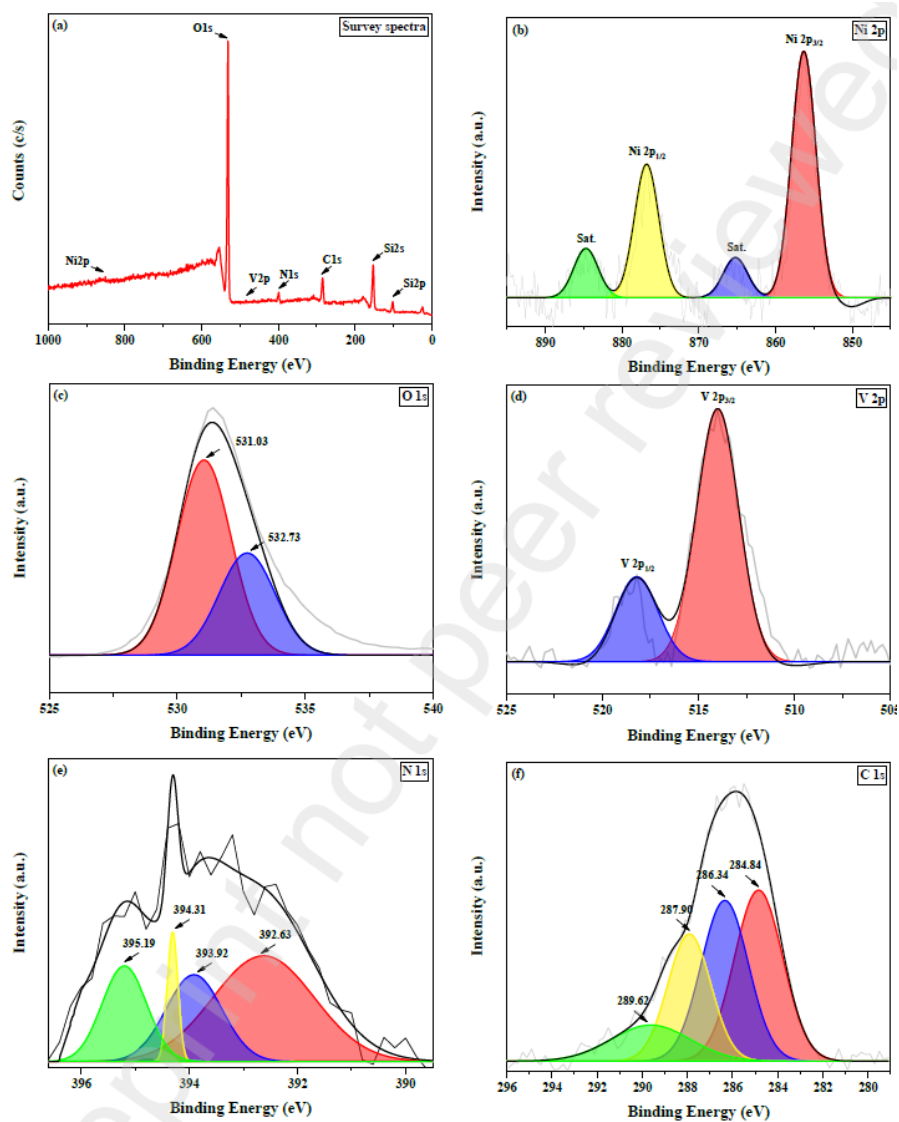


**Рисунок 25.** Схема синтеза V-NiNPs@SILP [87].

Каждое превращение авторы подтверждали результатами ИК-спектроскопии, так, при добавлении ванадия полоса, соответствующая асимметричным колебаниям Si–O–Si сместилась с  $952\text{ см}^{-1}$  на более высокие частоты, а ее интенсивность снизилась по сравнению с исходным носителем. О появлении Ni–O можно судить по пропусканию в диапазоне от  $470$  до  $670\text{ см}^{-1}$  [88]. Маркерами функционализации поверхности метоксисилановым производным являются полосы колебаний N–H при  $3300\text{ см}^{-1}$ , C–H

при  $2850\text{ см}^{-1}$  и деформаций N–H при  $1600\text{ см}^{-1}$ , и практически полное исчезновение при  $3500\text{ см}^{-1}$  из-за связывания органической молекулы с гидроксильными группами подложки [89]. На заключительном этапе синтеза катализаторат V-NiNPs@SILP появились характеристические полосы при  $1450$  и  $1565\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям в имидазольном кольце.

Элементный состав поверхности катализаторов исследован с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В результате деконволюции и анализа изображений, подтвердили успешное формирование образца заданной структуры, любопытно, что ванадий находится в форме  $V4^+$  (Рисунок 26 d), кислород представлен в двух различных состояниях (Рисунок 26 c), а азот в более разнообразных, включая  $C=N^+$ –C, N–H, C–N (вторичный) и C–N (третичный) (Рисунок 26 e).



**Рисунок 26.** Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) V-NiNPs@SILP: (a) обзорный, (b) Ni 2p, (c) O 1s, (d) V 2p, (e) N 1s и (f) C 1s [87]

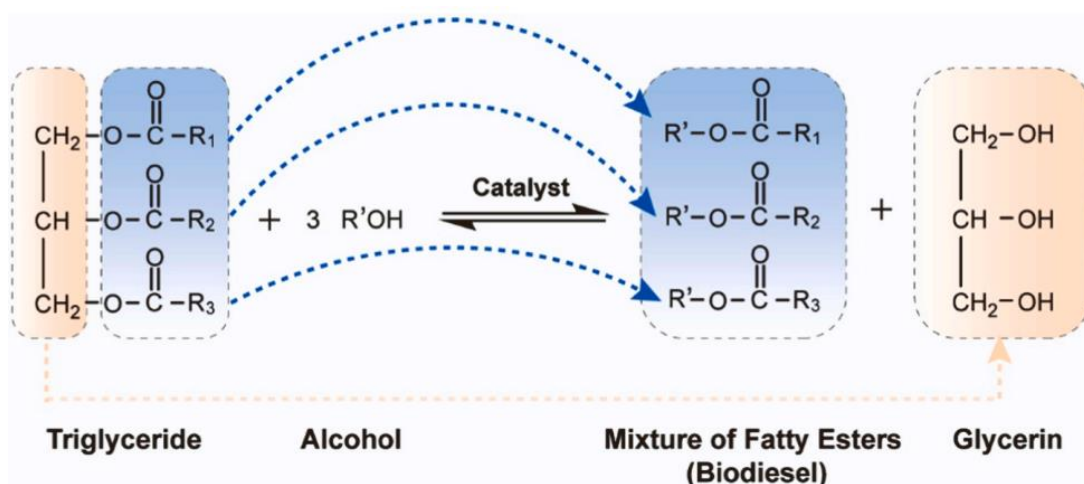
Интересными являются результаты термогравиметрического анализа для NiNPs@SILP, где уже на начальном участке прогрева до 200 °С наблюдается значительная потеря веса в 15 %, которая повторяется и в области 200–700 °С, это может быть связано с десорбцией остаточной влаги и разложением органических каркасов на основе аминпропила и имидазола, но так как целевая реакция проводилась при 30 °С, данный фактор не оказывал критического влияния.

В каталитических экспериментах *in-situ* эпоксидирования и восстановления изофорона до гомалина при одинаковых условиях активность промежуточных соединений, таких как чистый диоксид кремния, V-Ni/SiO<sub>2</sub>, V-Ni/AP@SiO<sub>2</sub> была низкой или средней – 0%, 48%, 57%, тогда как для NiNPs@SILP она составила 98%. Продукты реакции охарактеризовали методами <sup>1</sup>H ЯМР и ИК-спектроскопии. Устойчивость композиции исследовали в пяти последовательных циклах, где активность монотонно снижалась до 85 %, возможно из-за частичной деструкции и перераспределения активных центров, поскольку в объемной фазе после реакции количество биметалльных загрязнений минимально и составляет менее 0.4 % от исходной загрузки.

Благодаря закреплению на поверхности твердого носителя, описанные системы доказали свою эффективность в качестве катализаторов органического синтеза, обеспечив высокую активность, селективность и устойчивость.

#### 1.4.2. Получение биодизельного топлива

Истощение запасов нефтяного топлива с одной стороны и рост спроса на него с другой стимулировали исследования по поиску экологически чистых альтернативных вариантов [90–92]. Одним из них является биодизель благодаря своей биоразлагаемости, возобновляемости, безопасности и нетоксичности [93–95]. В его состав входят длинноцепочные алкиловые эфиры, которые получают из животных жиров, растительных масел или даже отработанного масла для жарки [96, 97], а основными способами его синтеза являются переэтерификация, пиролиз и микроэмульгирование [98, 99]. Среди них наиболее часто используемым методом является каталитический алкоголиз триглицеридов низкомолекулярными спиртами [100, 101], схема которого изображена ниже (Рисунок 27) и состоит из трех последовательных и обратимых реакций.



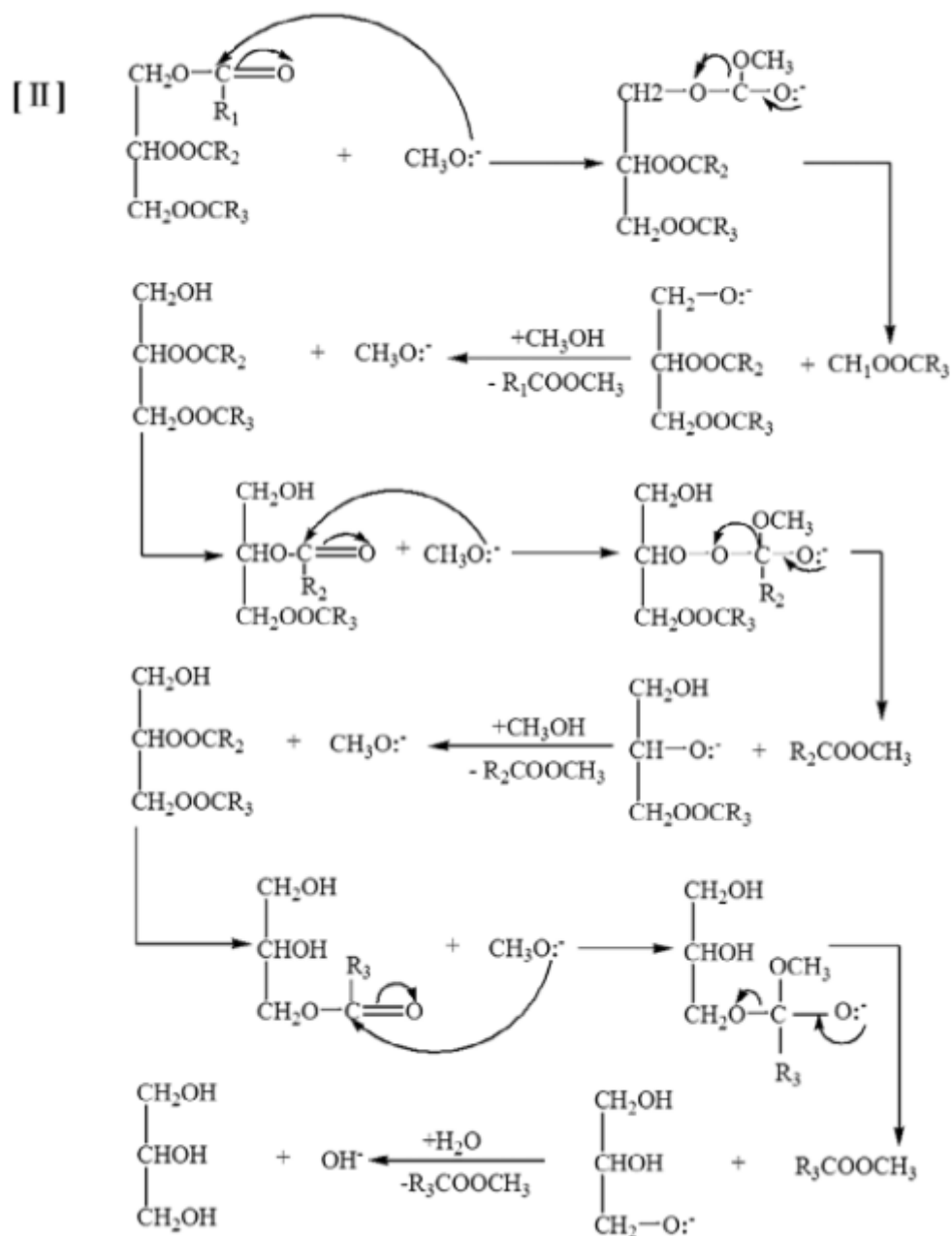
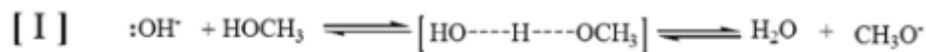
**Рисунок 27.** Реакция каталитического алкоголиза триглицеридов низкомолекулярными спиртами [102].

В данном процессе спирт, например метанол, этанол или 2-пропанол, обычно служит акцептором, и при взаимодействии с триглицеридом сначала образуется диглицерид, из которого затем получается моноглицерид. Повысить скорость реакции и выход продукта можно за счет применения различных катализаторов [103]. Несмотря на то, что используют и гомогенные и гетерогенные системы [104], последние обладают рядом преимуществ: их проще выделить из реакционной массы, они не оказывают коррозионного воздействия на оборудование и могут быть использованы повторно [105, 106].

Среди активных компонентов выделяются кислотные ионные жидкости [107, 108]. Например, в исследовании [109] синтезировали катализаторы на основе ди- и трикатионных ИЖ из соответствующих аминов (N, N-диметиламинопропиламин, 1-(3-аминопропил) имидазол, диэтилентриамин) и серной кислоты, которые обладали кислотностью Бренстеда, и протестировали их в этерификации олеиновой кислоты с метанолом. В результате установлено, что система проявляет высокую активность при относительно низких температурах реакции (25–60 °C). В работе [110] описан метод синтеза биодизеля из соевого масла и метанола с применением морфолинового производного [Nbm]OH (N-метил-N-бутил морфолина гидроксид) на кремниевой подложке, при этом продукт был успешно получен уже при комнатной температуре. Выход составил 94.5% при молярном соотношении спирта к маслу 14:1, а количество катализатора составило 3 масс. %, причем он был стабилен в течение шести циклов.

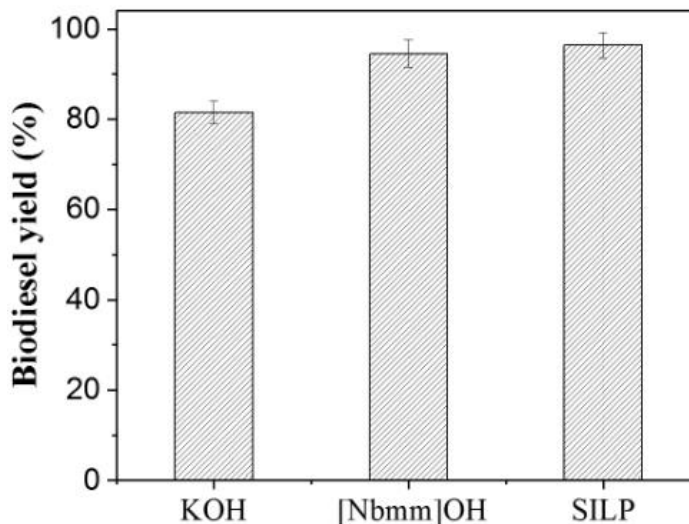
Авторы [111] предположили и описали подробный механизм процесса переэтерификации биодизельного топлива, с помощью иммобилизованного на поверхность кремнезема морфолина [112]. Реакцию можно разделить на два этапа (Рисунок 28). Во-первых, метанол адсорбируется на поверхности катализатора, которая

имеет щелочную среду, и взаимодействует с высокоактивными гидроксид-анионами в результате чего образуется промежуточное соединение, которое затем переходит в форму метокси-анионов [113, 114]. На втором этапе протекает нуклеофильная реакция с карбонильным углеродом в метилтриглицериде, с образованием метилкарбоксилата и диглицерида. Затем, метоксианион нуклеофильно атакует диглицерин, который замещает свою эфирную группу, а из моноглицерида образуется метилкарбоксилат.



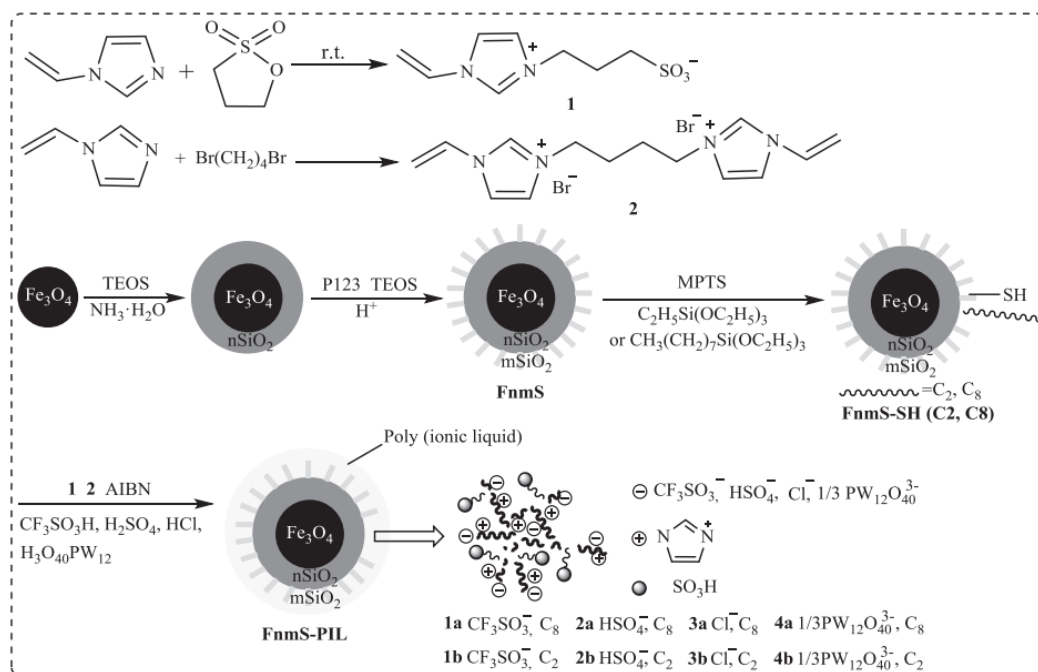
**Рисунок 28.** Механизм реакции переэтерификации, катализируемой ионным производным на кремнеземной подложке [111].

Что касается итоговой конверсии (Рисунок 29), то морфолиновый катализатор на кремнеземе, значительно превосходит классический KOH, а нанесение на подложку облегчает его извлечение из реакционной массы и дает возможность повторного использования.



**Рисунок 29.** Влияние вида катализатора на выход биодизельного топлива [111]

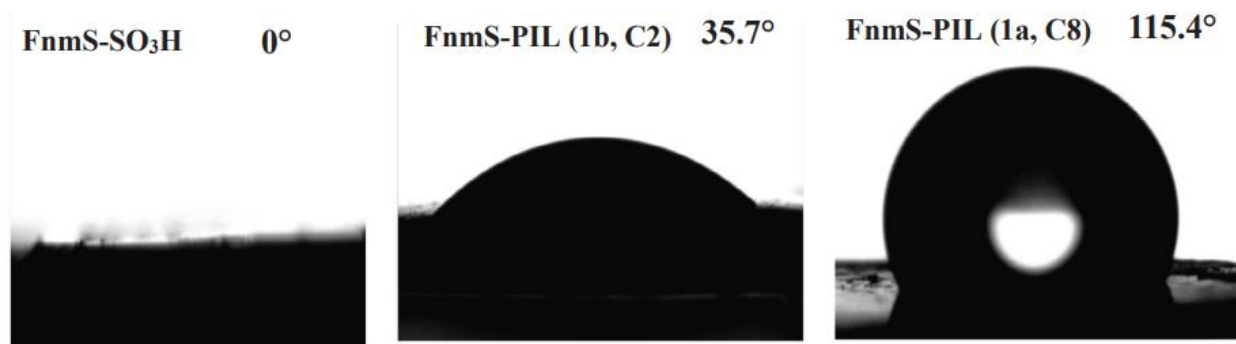
Полимерные ионные производные (FnmS-PILs) на магнитно-мезопористом носителе  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{SBA-15}$ , с различными по природе и длине алкильной цепи анионами, синтез которых изображен на Рисунке 30, были протестированы в реакции получения биодизеля из олеиновой кислоты и метанола [115].



**Рисунок 30.** Получение гидрофобных кислотных катализаторов на магнитной подложке FnmS-PILs [115]

По результатам РФА исходного носителя и катализаторов установлено, что в процессе получения во всех образцах сохраняется структура магнетита  $Fe_3O_4$ , а следовательно и магнитные свойства, тем не менее, ориентация дифракционного пика (1 1 0) FnmS-PIL смещается в сторону более высоких значений  $2\theta$  по сравнению с FnmS, что объясняется уменьшением размера пор и свидетельствует об успешной функционализации гидрофобными ИЖ [116].

Свойства поверхности исходного носителя FnmS, кислотного гидрофобного катализатора FnmS-SH (C8) и FnmS-PIL (1a, C8) были проанализированы с помощью адсорбции-десорбции азота. Следует отметить, что несмотря на существенное снижение среднего диаметра пор в композиции до 4.2 нм, это значение все еще выше принятого стандарта (3.5 нм) для производства биодизеля.



**Рисунок 31.** Углы контакта образцов с водой [115].

Так как в системах варьировалась длина алкильной цепи, интересно взглянуть на результаты анализа гидрофобности образцов, определенной с помощью краевого угла смачивания водой (Рисунок 31). Установлено, что она уменьшается в следующем порядке: FnmS-SO<sub>3</sub>H < FnmS-PIL (1b, C2) < FnmS-PIL (1a, C8), это хорошо согласуется с соответствующей длиной алкильных групп.

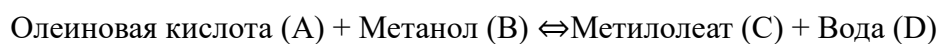
Результаты каталитических экспериментов этерификации олеиновой кислоты метанолом представлены в Таблице 4. Из таблицы видно, что наиболее активным оказался катализатор 1a, несмотря на чуть меньший выход биодизеля по сравнению с 1b, показатель TOF у него значительно выше, это объясняется относительно высокой площадью поверхности (128.1 м<sup>2</sup>/г), оптимальной мезопористой структурой (4.2 нм) высокой кислотностью аниона  $CF_3SO_3^-$  и повышенной гидрофобностью, которая защищает кислотные центры от деактивации водой, в целом видно, что системы с более длинными алкильными группами показывают лучшие результаты.

**Таблица 4.** Этерификация олеиновой кислоты метанолом с использованием различных катализаторов [115].

Катализатор	Концентрация ИЖ	Кислотность (Н <sub>0</sub> )	Выход биодизеля (%)	ТОF (ч <sup>-1</sup> )
1a	2.14	-8.2 <H <sub>0</sub> < -5.6	71.3	59.0
1b	2.48	-8.2 <H <sub>0</sub> < -5.6	72.2	51.5
2a	2.53	-4.5 <H <sub>0</sub> < -3.3	68.2	47.7
2b	2.73	-4.5 <H <sub>0</sub> < -3.3	70.5	45.7
3a	2.21	-1.0 <H <sub>0</sub> < -0.3	28.9	23.1
3b	2.38	-1.0 <H <sub>0</sub> < -0.3	30.2	22.5
4a	3.72	-3.3 <H <sub>0</sub> < -1.0	46.1	22.1
4b	4.33	-3.3 <H <sub>0</sub> < -1.0	48.7	20.0
FnmS-SO <sub>3</sub> H	1.26	-0.3 <H <sub>0</sub> < 1.0	11.2	15.9
адсорбция	–	–	0.2	–

\*Условия реакции: олеиновая кислота 5 г, метанол 9.6 г, катализатор 0,2 г, T = 75 °C, t = 30 мин. Частота оборота (ТОF) определялась как (моль метилолеата)/(молей кислотных центров × время).

Что касается кинетики (Рисунок 32), то реакцию этерификации олеиновой кислоты метанолом с использованием FnmS-PIL (1a, C8) можно записать как:



$$-dCA/dt = kCA^aCB^b - k'CC^cCD^d$$

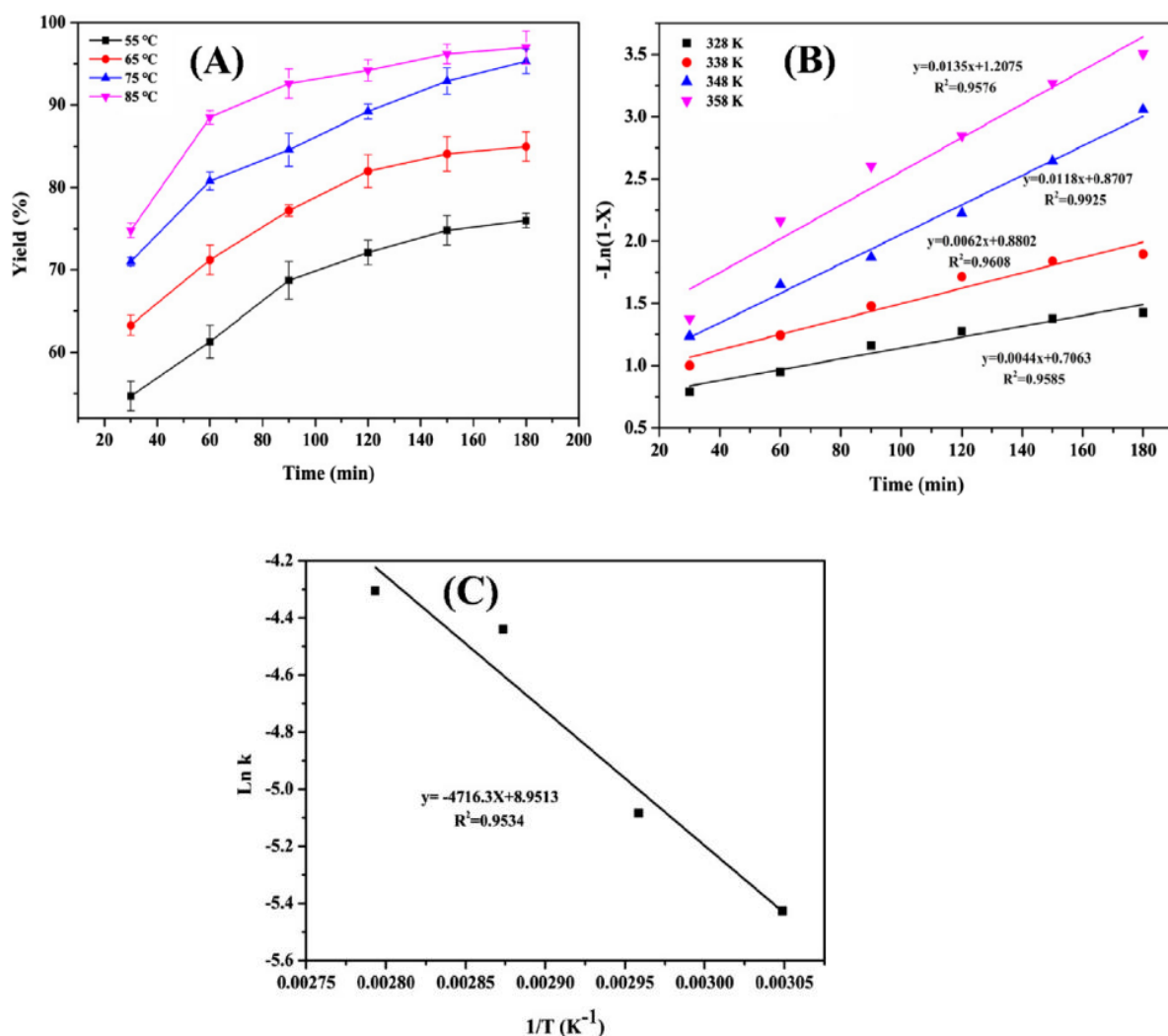
где: CA, CB, CC, CD – концентрации компонентов, k, k' – константы скорости прямой и обратной реакций, a, b, c, d – порядки реакции.

Поскольку в системе присутствует избыток метанола (соотношение 17:1), то  $\rightarrow kCB^b = \text{const}$ , а обратной реакцией можно пренебречь, то экспериментальные данные описываются в координатах модели псевдопервого порядка, что подтверждает коэффициент детерминации  $R^2 > 0.95$ :

$$-\ln(1-X) = k \cdot t$$

где: X – выход метилолеата, t – время, k – константа скорости

Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составила 39.2 кДж/моль, что указывает на кинетический контроль.



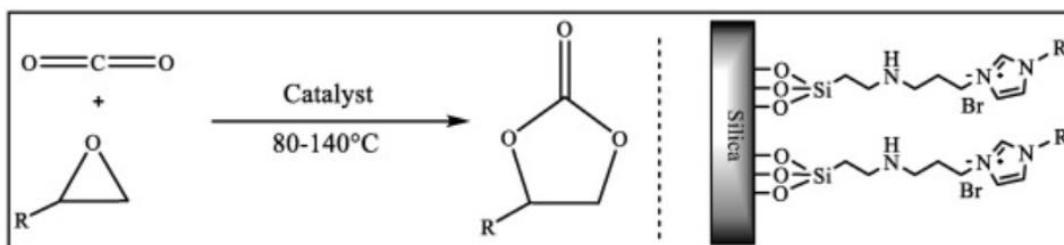
**Рисунок 32.** (А) – Кинетика реакции этерификации при различных температурах: 55 °С, 65 °С, 75 °С и 85 °С; (В) – линейная зависимость между временем и  $-\ln(1 - X)$  при различных температурах реакции; (С)– аррениусовская диаграмма зависимости  $\ln(k)$  от  $1/T$  [115].

Подробно изучив процесс и подобрав оптимальные условия реакции, авторы протестировали лучший катализатор FnmS-PIL (1a, C8) в реакции получения биодизеля из непищевого сырья методом (транс)этерификации и установили, что он успешно справляется, демонстрирует высокие выходы (>89%) и стабилен в пяти последовательных циклах.

### 1.4.3. Экологические процессы

Системы на основе ИЖ на поверхности носителя можно применять в качестве адсорбентов или катализаторов в процессах удаления тяжелых металлов, органических загрязнителей, а также парниковых газов [71, 117].

Углекислый газ является одной из причин глобального потепления, поэтому непрерывно ведутся исследования по разработке способов его извлечения из атмосферы. Одним из направлений является процесс конденсации  $\text{CO}_2$  эпоксидами с образованием циклических карбонатов, который позволяет не только связывать лишний  $\text{CO}_2$ , но и получать ценные продукты для электрохимической, фармацевтической и химической промышленности. Основной проблемой реакции является относительно высокая стабильность молекулы диоксида углерода ( $\Delta H_f = -394 \text{ кДж моль}^{-1}$ ), поэтому необходимо получать эффективные катализаторы, например, бифункциональные системы на основе ионных жидкостей, закрепленных на мезопористых носителях. В работе [115] были разработаны композиции, содержащие производные имидазолия, причем с разной длиной углеводородной цепи  $\text{C}_2(\text{SILEt}^+\text{Br}^-)$  и  $\text{C}_4(\text{SILBu}^+\text{Br}^-)$  на поверхности SBA-15 с 3-аминопропилтриметоксисиланом в качестве линкера.



**Рисунок 33.** Ионная жидкость на подложке из кремнезема в синтезе циклических карбонатов [61].

Для оценки каталитической активности был выбран оксид стирола (ОС), при реакции которого с диоксидом углерода получали соответствующий карбонат (Рисунок 33). В результате установили, что при использовании в качестве катализатора чистого SBA-15 уменьшается концентрация ОС, но не образуется карбонат, вероятно, что в отсутствие сильного нуклеофила механизм раскрытия субстрата меняется. Гомогенные ИЖ (без носителя)  $\text{ILEt}^+\text{Br}^-$  или  $\text{ILBu}^+\text{Br}^-$  весьма активны, но имелись трудности с их извлечением из реакционной смеси. Что касается нанесенных систем, то имеет место синергетический эффект гидроксильных групп, которые являются донорами водородных связей, и связи  $\text{C}_2\text{—N—H}$  в имидазольном кольце, ускоряющий раскрытие эпоксидного кольца и тем самым способствующий циклоприсоединению.

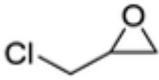
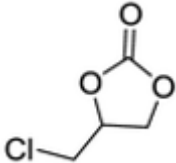

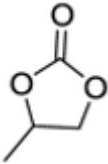
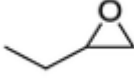
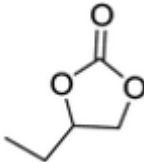
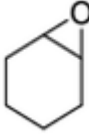
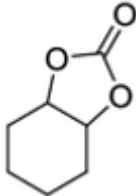
Варьируя анионную часть катализаторов (Таблица 5), авторы установили, что наибольшей активностью обладает йодид. Интересно, что системы с  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  снижают селективность реакции, это можно объяснить, ролью нуклеофильности аниона не только при раскрытии цикла, но и после добавления  $\text{CO}_2$ , так как для образования продукта должна быть соответствующая уходящая группа.

**Таблица 5.** Влияние анионной части ИЖ на конверсию и селективность в реакции синтеза циклических карбонатов [118].

Анион	Конверсия (%)	Селективность (%)
Cl <sup>-</sup>	11	95
Br <sup>-</sup>	97	>98
I <sup>-</sup>	99	100
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7	61
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	97	11

Авторы провели окисление различных циклических карбонатов при помощи катализатора на основе этилбромида имидазолия (Таблица 6) можно заметить, что такие субстраты как эпихлоргидрин и оксид пропилена превращались в соответствующие циклические карбонаты с высоким выходом (Таблица 6 строки 1 и 2), а вот по мере возрастания стерических ограничений в молекуле, связанных с третичными атомами углерода в оксирановом кольце, конверсия ощутимо снижалась.

**Таблица 6.** Синтез циклических карбонатов из эпоксидов с использованием этилбромида имидазолия [118].

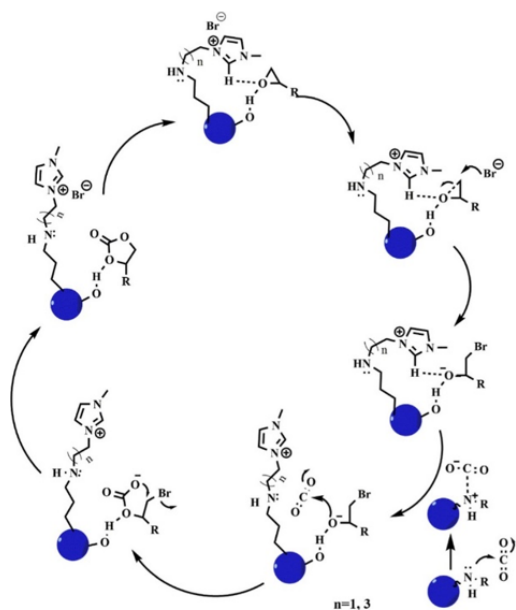
Эпоксид	Циклический карбонат	Конверсия	TON
		91	329
		99	509
		72	370
		14	62

Детальное исследование механизма реакции методом теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) позволило установить последовательность

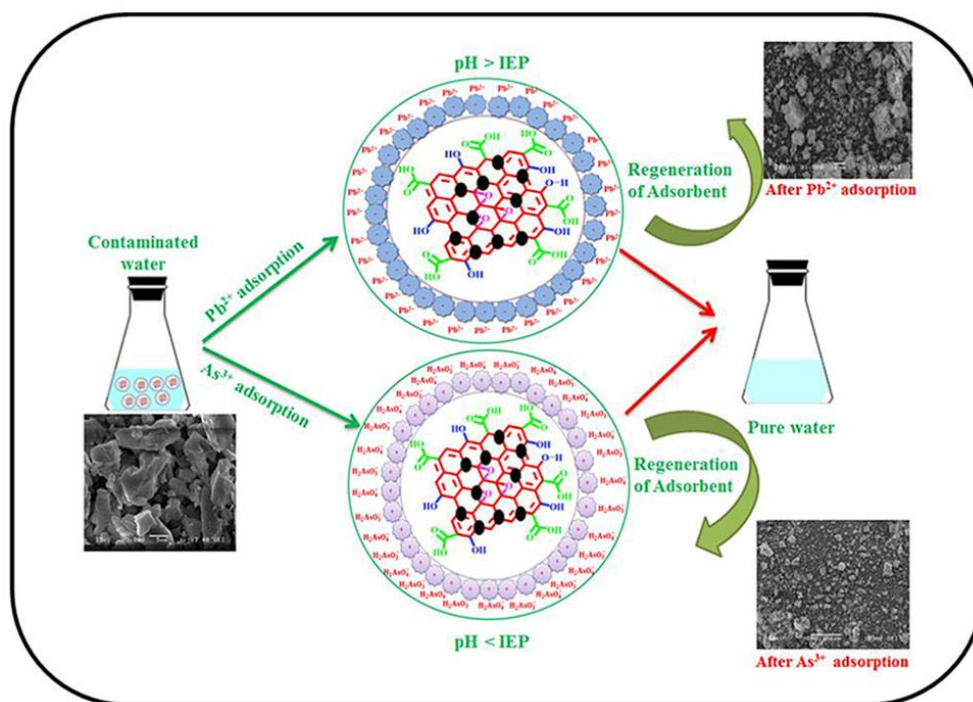
ключевых стадий процесса (Рисунок 34). Иницирование происходит через активацию эпоксидного кислорода посредством кислотно-основного взаимодействия с протонами имидазольного фрагмента и поверхностными гидроксильными группами носителя, что подтверждается формированием характерной сети водородных связей [119, 120]. Лимитирующей стадией является раскрытие оксиранового цикла, индуцированное нуклеофильной атакой противоиона ИЖ на наименее стерически сложный атом углерода эпоксида, а образующийся оксоанион стабилизируется посредством водородного связывания. Параллельно происходит координация  $\text{CO}_2$  (выступающего как кислота Льюиса) на атоме азота линкерного фрагмента [121–123] с последующим формированием карбаматной соли [124]. Данный этап демонстрирует бифункциональную роль катализатора в пространственном сближении реагентов.

Дальнейшая трансформация включает нуклеофильную атаку кислорода раскрытого эпоксидного цикла на активированную молекулу  $\text{CO}_2$  с образованием алкилкарбонатного интермедиата [125]. Завершающей стадией является внутримолекулярное  $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение с участием карбонатного кислорода и уходящей бромид-группы, приводящее к формированию целевого циклического карбоната.

Квантово-химические расчеты выявили, что в случае катализатора с укороченной цепью ( $\text{SILet}^+\text{Br}^-$ ) стерические факторы препятствуют реализации оптимального контакта субстратов, необходимого для эффективного раскрытия цикла. Пониженная длина линкера не только ограничивает доступность активных центров, но и затрудняет подход реагентов к поверхности носителя, что проявляется в повышении энергетического барьера активации и, как следствие, снижении скорости реакции.



**Рисунок 34.** Предполагаемый механизм циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  к эпоксиду [118].



**Рисунок 35.** Ионная жидкость на подложке из кремнезема, модифицированной оксидом графена для удаления ионов тяжелых металлов [126].

Авторы работы [126] показали возможность удаления ионов тяжёлых металлов, таких как  $Pb(II)$  и  $As(III)$  за счет адсорбции при помощи нового мезопористого композита на основе кремния и оксида графена с добавлением ионной жидкости [BMIMCl] (1-бутил 3-метил имидазолий хлорид), полученного золь-гель методом (Рисунок 35). Именно из-за присутствия ионного производного удалось предотвратить агрегацию частиц углеродного соединения, в результате чего получился материал с большой площадью поверхности и сильными активными центрами. Для проведения и описания процесса адсорбции применяли кинетические модели с изотермами, соответствующими конкретным металлам. Термодинамический анализ показал, что процесс эндотермический и самопроизвольный.

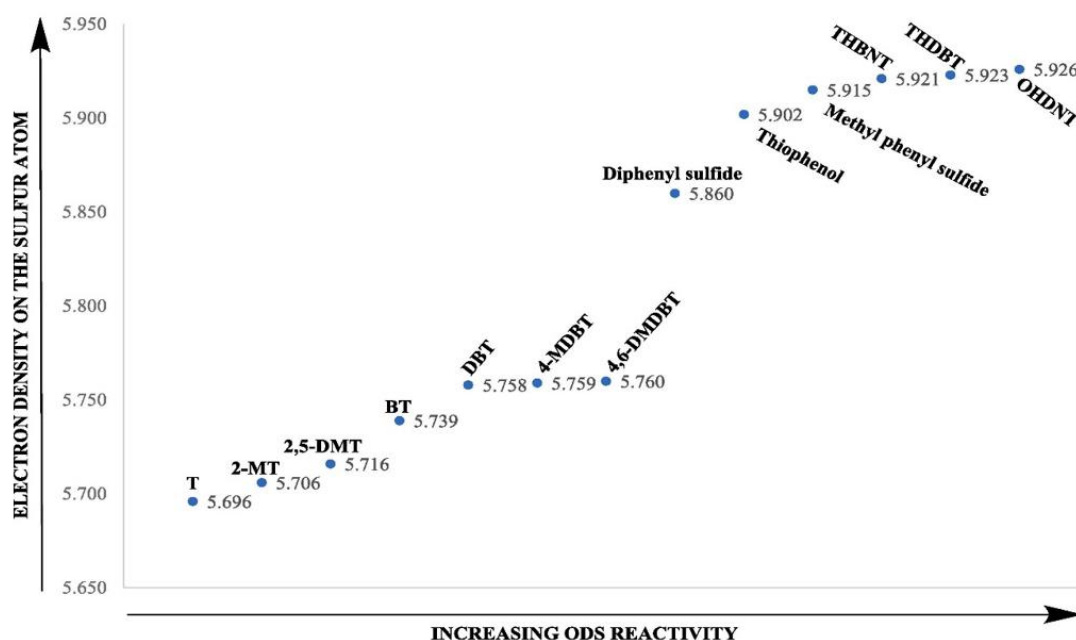
#### 1.4.4. Процессы нефтехимии

Основные тенденции в современной нефтехимической промышленности направлены на повышение эффективности и экологичности процессов. Катализаторы на основе ионных жидкостей, нанесенных на поверхность твердого носителя, уже сейчас применяют в алкилировании, изомеризации, гидрокрекинге и окислении.

Одной из основных проблем современной нефтяной отрасли является присутствие в ископаемом сырье большого количества различных гетероатомных соединений, особенно обращают внимание на серо- и азотсодержащие компоненты, так как они не только существенно ухудшают качество товарных продуктов, но и отравляют окружающую среду продуктами сгорания.

Например, широко известно, что оксиды серы  $SO_x$  токсичны, а также являются основной причиной образования кислотных дождей. Строгие регламенты на содержание остаточного количества сернистых соединений в топливах были введены в большинстве стран достаточно давно, однако их регулярно пересматривают и ужесточают. Для защиты окружающей среды в странах Европейского союза и США установили максимально допустимое содержание S в 10 ppm и 15 ppm соответственно [127–129]. Кроме того, в последнее время появилась тенденция на ограничения, которые затрагивают и азотистые производные нефтяных дистиллятов. Так, к примеру, в Китае содержание таких соединений в бензине и дизельном топливе ограничено уровнем 10 ppm с 2019 года [130]. Поскольку в ближайшем будущем продукты ископаемого топлива по-прежнему будут оставаться основным видом энергии, несмотря на огромный интерес к альтернативной и возобновляемой энергетике, необходимо развивать технологии десульфуризации и деазотирования, которые базируются на экологичных и доступных методах.

Сернистые компоненты в ископаемом сырье представлены различными классами органических соединений, такими как: сульфиды, дисульфиды, меркаптаны, тиофен и его производные. В целом, современные подходы к реализации процесса десульфуризации можно разделить на две группы – гидрирование и безводородные методы, такие как адсорбция, экстракция, алкилирование и окисление. Известно, что реакционная способность соединений серы в значительной степени зависит от их структуры и расположения гетероатома. Например, продукты, обладающие низкой температурой кипения, в основном состоят из алифатических соединений, которые известны своей наибольшей активностью в реакции гидрирования. Соединения с высокими температурами кипения содержат в своем составе тиофеновые кольца, и их реакционная способность в гидрировании уменьшается с увеличением объема молекул [131]. Напротив, в процессах окисления наблюдается обратная тенденция: реакционная способность серосодержащих соединений возрастает с увеличением электронной плотности на атоме серы, поэтому дибензотиофен (ДБТ) легче окисляется, чем бензотиофен (БТ) и тиофен (Т) (Рисунок 36).



**Рисунок 36.** Активность сернистых соединений в окислительной десульфуризации [131].

Азотсодержащие соединения ископаемого сырья делят на основные – пиридин, хинолин, тетрагидрохинолин, и нейтральные – пиррол, индол, карбазол и их производные. Несмотря на то, что и азотистые соединения можно удалять в процессе гидрообессеривания, возникает ряд проблем: во-первых, конкуренция за активные центры катализатора, которые изначально предназначены для атомов серы, что приводит к снижению скорости конверсии, во-вторых, основной азот может вступать в реакцию с кислотными центрами, образуя при этом кислотно–основные пары, что приводит к обратимому ингибированию [132] и требует более высоких температур реакции для достижения заданной глубины десульфуризации [133], поэтому целесообразно предварительно удалять азотистые соединения для увеличения эффективности процесса гидроочистки.

Одним из наиболее перспективных методов удаления гетероатомных компонентов нефтепродуктов является окисление. Из литературы известно о возможности применения различных окислителей, включая органические и неорганические пероксиды, трет-бутилгидропероксид, гидропероксидциклогексанона,  $O_3$ , молекулярный  $O_2$  органические надкислоты, гидропероксид кумола, оксиды азота и др. [134, 135].

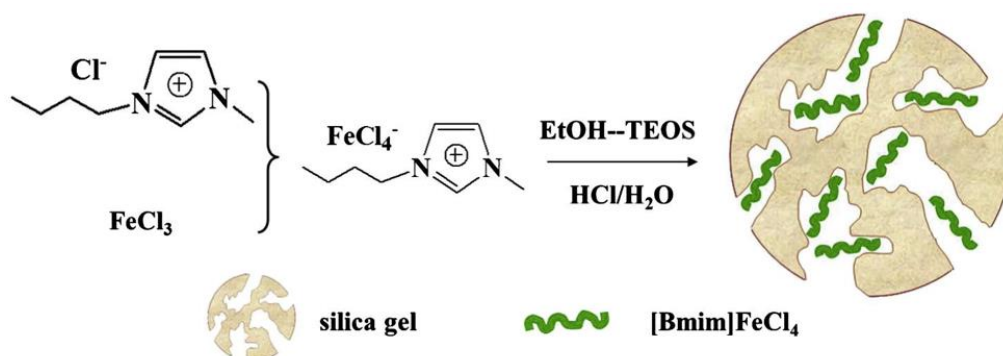
Основная роль окислителей – перенос атома кислорода к молекулам субстратов с образованием сульфонов, сульфоксидов и нитроксидов. Окислитель, должен быть доступным и не вызывать коррозии оборудования. Этим требованиям удовлетворяет  $H_2O_2$ , кроме того, он содержит самый высокий процент активного кислорода (Таблица 7) [136].

**Таблица 7.** Окислители для процессов десульфуризации [136].

Окислитель	Продукт окисления	Доля активного кислорода (%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	47.1
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, N	25.0
NaClO <sub>2</sub>	NaCl	35.6
t-BuOOH	t-BuOH	17.8
KHSO <sub>5</sub>	KHSO <sub>4</sub>	10.5
NaClO	NaCl	21.6
N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	36.4
NaBrO	NaBr	13.4
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO	13.7
NaIO <sub>4</sub>	NaI	29.9
PhIO	PhIO	7.3

Несмотря на отличные окислительные характеристики, пероксид водорода имеет ограничение, связанные с массообменом и перерасходом на единицу субстрата, поэтому целесообразно применять его совместно с активными каталитическими системами. Например, в окислительном удалении гетероатомных соединений с использованием иммобилизованных ионных жидкостей.

В работе [137] авторы применили ионное производное – хлорид железа 1-бутил-3-метилимидазолия ([C<sub>4</sub>mim][FeCl<sub>4</sub>]), нанесенное на силикагель в процессе окислительной деульфуризации различных серосодержащих соединений (ДБТ, БТ и 4,6-диметилдибензотиофен) в модельном топливе. Получение композитного катализатора производили по методике, позволяющей «встроить» ионную жидкость в матрицу из силикагеля за счёт совместного гидролиза и конденсации прекурсора тетраэтоксисилана (TEOS) в присутствии этанола, воды и концентрированной HCl. Преимущество данного подхода состоит в том, что при добавлении [Bmim]FeCl<sub>4</sub> к TEOS в процессе формообразования SiO<sub>2</sub> происходит равномерное распределение ионной жидкости внутри растущей кремнезёмной матрицы (Рисунок 37).



**Рисунок 37.** Процесс синтеза [Bmim]FeCl<sub>4</sub> на подложке из силикагеля [137].

Анализ спектров диффузионного отражения в видимом диапазоне показал наличие трех характерных полос при 532, 619 и 689 нм, которые соответствуют переходам, обусловленным присутствием аниона  $[\text{FeCl}_4]^-$ , это означает, что координационная структура комплекса  $\text{FeCl}_4^-$  (то есть само «ядро» каталитически активной части ионной жидкости) при внесении в кремнезём не разрушается.

В ходе каталитических экспериментов было установлено, что вклад адсорбции в процесс удаления дибензотиофена минимальный ( $\approx 6\%$ ). При добавлении в систему  $\text{H}_2\text{O}_2$  эффективность возрастает до 14.2%. В опытах, где для десульфуризации использовали твердый катализатор с последующей экстракцией ( $[\text{Omim}]\text{BF}_4$ ) конверсия составила порядка 37%, и только при совмещении каталитического окисления и экстрагента удалось добиться 97.3% удаления ДБТ уже при 30 °С [138]. Таким образом, имеет место синергетический эффект, поскольку ионная жидкость извлекает серосодержащие соединения из топливной фазы и облегчает их контакт с активными центрами катализатора ( $\text{FeCl}_4^-$ ), где в присутствии перекиси водорода происходит окисление до сульфона. Для выявления влияния структуры экстрагента, авторы провели серию экспериментов с различными ионными производными:  $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Omim}]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  и  $[\text{Omim}]\text{BF}_4$  (Рисунок 38).

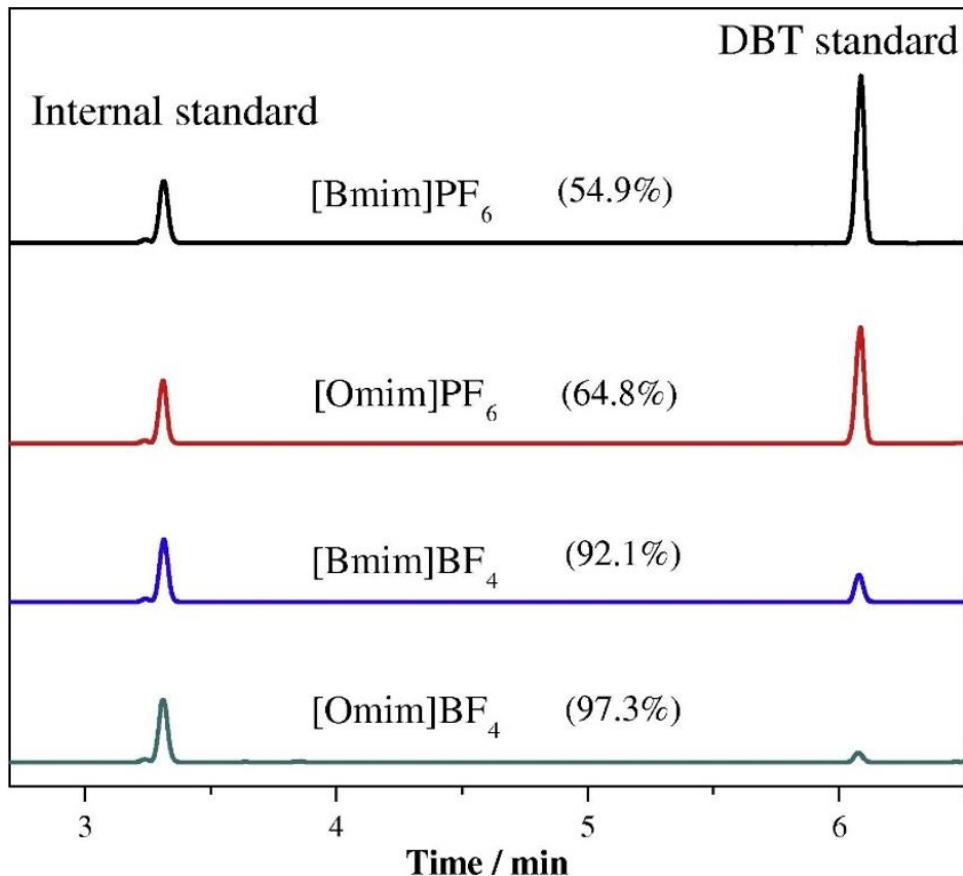
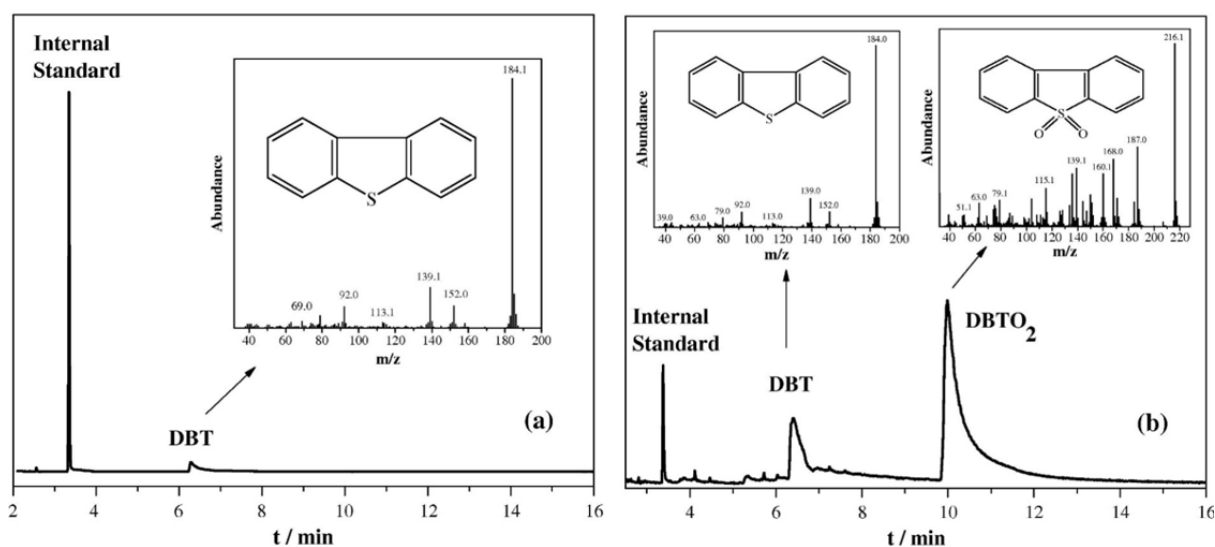


Рисунок 38. Влияние различных экстрагентов на удаление ДБТ [137].

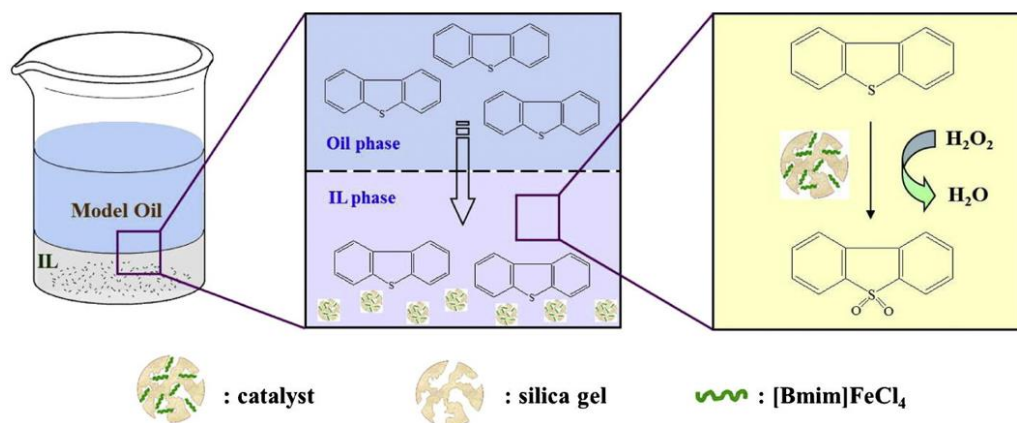
Наилучший результат достигается [Omim]BF<sub>4</sub> так как, анион BF<sub>4</sub><sup>-</sup> способствует лучшему взаимодействию с полярными сульфоксидами или сульфонами, образующимися в процессе окисления, а более длинная алкильная цепь с октилом вместо бутила улучшает солюбилизующие свойства.

Что касается селективности по отношению к конкретным сернистым субстратам, то ряд активности следующий дибензотиофен > бензотиофен > 4,6-диметилдибензотиофен. Это можно объяснить тем, что у БТ сравнительно низкая электронная плотность на атоме серы, что снижает его реакционную способность по отношению к окислителю, а у 4,6-ДМДБТ присутствуют заместители в позициях 4 и 6, которые создают повышенное стерическое затруднение вокруг атома серы, мешая взаимодействию субстрата с активными центрами катализатора. Анализ продуктов окисления методом ГХ-МС (Рисунок 39) подтвердил, что основным продуктом окисления ДБТ – это дибензотиофен-сульфон (DBTO<sub>2</sub>) m/z=216 [139], при этом в топливной фазе после реакции остаётся весьма незначительное количество субстрата, тогда как окисленный продукт накапливается в экстрагенте, что облегчает его выделение.



**Рисунок 39.** ГХ-МС основных соединений топливной фазы (а) и ионной жидкой фазы (б) [137].

На основании проведенных исследований авторы предположили механизм процесса (Рисунок 40), который состоит из экстракции молекул сернистого соединения в [Omim]BF<sub>4</sub> (фазовый перенос), с последующим окислением перекисью водорода в присутствии Fe-содержащего комплекса ([Bmim]FeCl<sub>4</sub>).



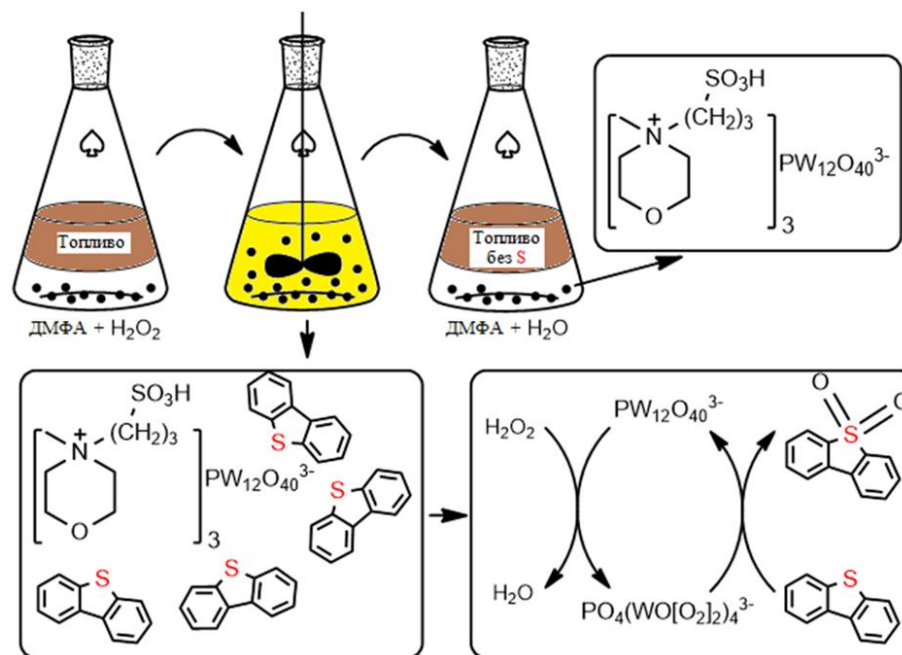
**Рисунок 40.** Механизм окисления сернистых соединений пероксидом водорода в присутствии Fe-содержащего комплекса ([Bmim]FeCl<sub>4</sub>) [137].

Миранте и др. [140] получили композиции на основе фосфорномолибдатов, содержащих 1-бутилпиридиний ([C<sub>4</sub>py]<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]) и 1-бутил-3-метилимидазолий ([C<sub>4</sub>mim]<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>])) на поверхности кремниевого носителя, в итоге полная десульфуризация была достигнута в течение одного часа при 70°C.

В работе [141] смогли удалить 98.7% серы, используя SiO<sub>2</sub>, модифицированный 1-пропил-3-триэтоксисил-3-метилимидазолий фосфомолибдатом (PMo/ILSiO<sub>2</sub>), всего за один час. Кроме того, в исследовании [142] показали, что [C<sub>4</sub>mim]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub> обладают превосходной каталитической активностью без использования дополнительных экстрагентов, при этом активность не падает даже после семи циклов. В других работах этих же авторов [143–145] установлено, что основными факторами эффективности процесса являются температура и количество ИЖ. Оптимальные температуры находятся в диапазоне 30–70 °C, ее дальнейшее повышение хотя и ускоряет окисление, но одновременно приводит к разложению пероксида [146]. Что касается загрузки активного вещества, ее увеличение также проходит через точку оптимума, возможно, из-за частичной блокировки мезопор носителя [147–150].

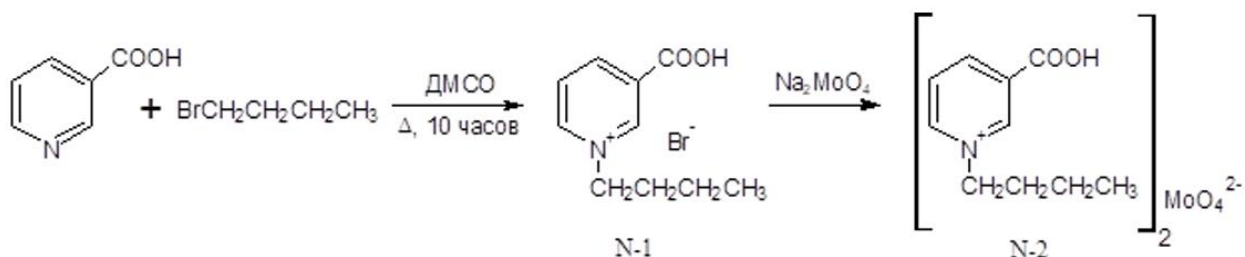
Из литературы известно, что ионные производные, содержащие в своем составе брэнстедовские кислотные центры, также обладают высокой активностью в окислении сернистых производных, например, дибензотиофена. В работе [151] соединения на основе сульфопропилалкиламмония и щавелевой кислоты применяли в реакции окисления ДБТ пероксидом водорода. Физико-химическими методами установили, что в процессе получения активного компонента катализатора происходит образование водородной связи между молекулами кислоты и ионным производным. Роль сульфогруппы в данной системе заключается в образовании надкислоты (SO<sub>2</sub>-OOH) при взаимодействии с окислителем,

которая чрезвычайно активна в процессе удаления сернистых субстратов, при использовании катионов без нее процесс идет медленнее. Этот вывод также подтверждается в исследовании [149], где кислотные ИЖ на основе сульфатированных производных морфолина и фосфорновольфрамовой кислоты применяли в экстракции с последующим окислением дибензотиофена и системы, не имеющие в своем составе сульфогрупп, показали низкую активность (Рисунок 41).



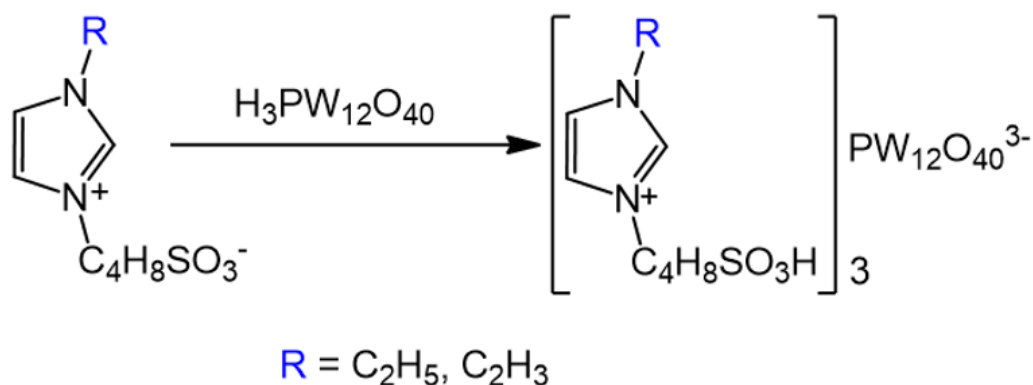
**Рисунок 41.** Экстракция и окисление ДБТ в присутствии сульфатированных производных морфолина и  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (Copyright ©2020 Elsevier).

В работе [152] описан способ получения ионного производного, имеющего в своем составе кислотные центры как в катионе на основе пиридина с карбоксильной группой, так и в молибдат-анионе (Рисунок 42). Тестирование полученного катализатора проводили в модельном растворе дибензотиофена в додекане. Отмечено, что после включения в состав активного компонента функциональной группы с кислотным центром, наблюдался прирост активности в целевой реакции. Сравнение этой системы с вариантом без карбоксильной группы показало, что она выступает стабилизатором молибденовых пероксокомплексов и положительно влияет на эффективность процесса.



**Рисунок 42.** Синтез ионной жидкости на основе карбоксилатпиридина [152].

Повысить эффективность катализа можно, закрепив кислотные группы в анионе ИЖ и добавив гетерополианион в катионную часть [153]. Так в работе [148] провели реакцию соединения имидазолбутилсульфонат (бетаин) с фосфорновольфрамовой кислотой (ФВК) с последующим нанесением полученного производного на подложку. (Рисунок 43).

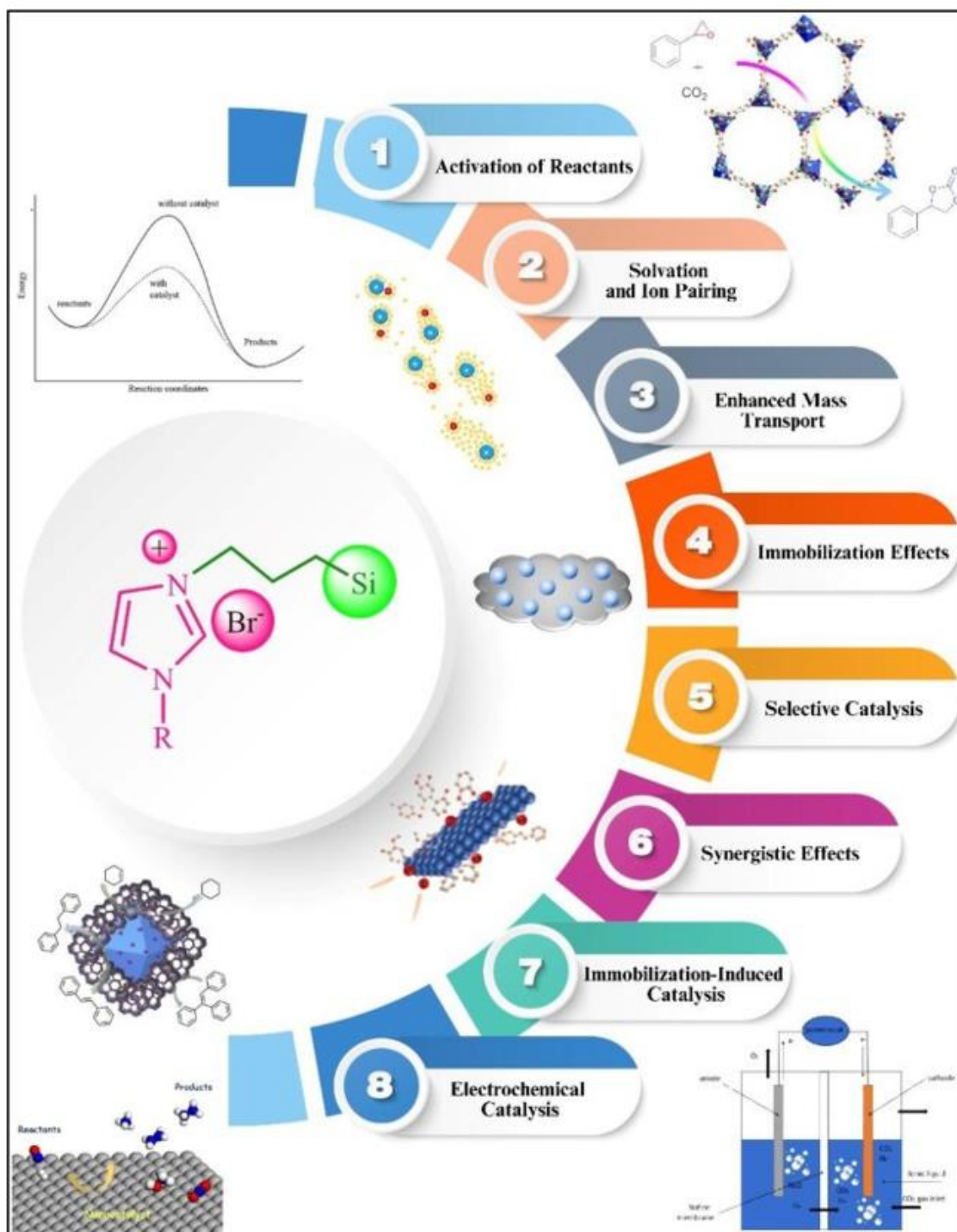


**Рисунок 43.** Схема получения ИЖ на основе бетаина и ФВК [154].

Методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии авторы подтвердили структуру синтезированных соединений и установили, что вклад органических катионов состоит в стабилизации гетерополианионов даже при их низком содержании на поверхности. При анализе катализаторов без ионного производного наблюдалось разложение производных гетерополикислоты из-за взаимодействия с функциональными группами носителя в каталитической композиции [155].

### 1.5 Механизмы участия иммобилизованных ИЖ в каталитических реакциях

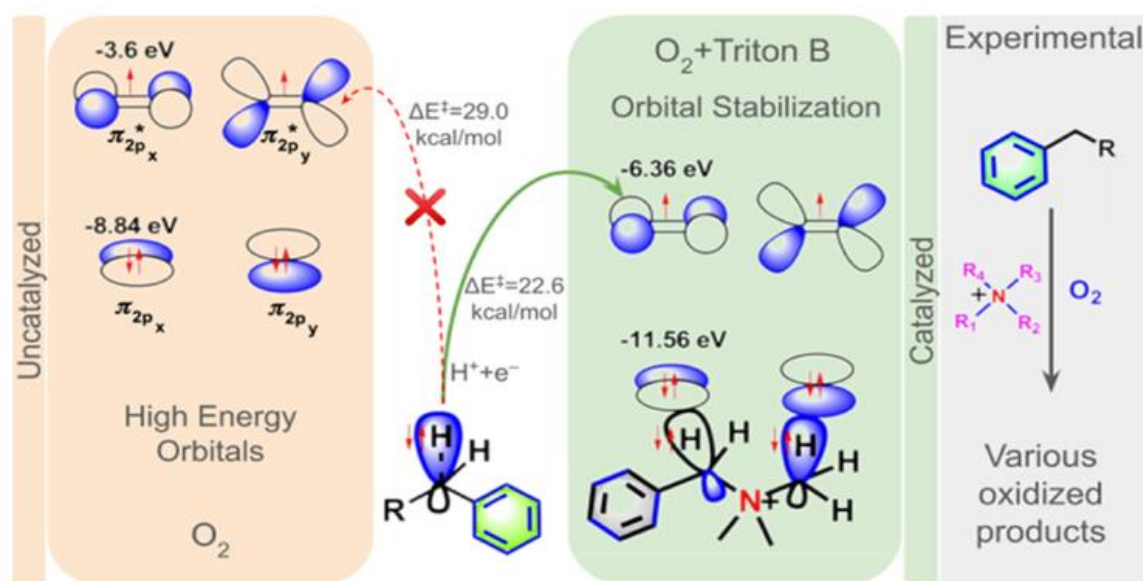
Варианты взаимодействия композиций на основе ИЖ с молекулами субстратов в каталитических процессах обширны и многообразны (Рисунок 44) [156]. В основе катализа нанесенными ИЖ лежит исключительная способность активировать молекулы реагентов. Это достигается за счет создания среды с высокой ионной плотностью, в которой катионы и анионы сосуществуют в непосредственной близости.



**Рисунок 44.** Систематическое представление участия ИЖ на носителе в катализе [161].

Такая близость облегчает взаимодействие между реагентами за счет повышения электрофильности или нуклеофильности реагентов, а молекулы катализаторов способствуют расщеплению и образованию связей, которые являются ключевыми стадиями многих каталитических процессов (Рисунок 45). Одним из ярких примеров является активация кислорода в реакциях окисления – работа [157], где авторы показали, что возможно получение амидов, альдегидов и прочих продуктов окислением спиртов с применением ИЖ на основе четвертичных аммонийных оснований. В классическом виде,

данный процесс требует металлосодержащих катализаторов, однако, в серии экспериментов установили, что в ходе реакции происходит преобразование молекулярного кислорода в гидропероксильный радикал через процесс переноса электрона, сопряженного с протоном (Рисунок 45), что подтвердилось путем обнаружения перекиси водорода в реакционной среде с помощью колориметрического анализа. Экспериментальные результаты авторы подтвердили расчетами с использованием теории функционала плотности и показали, что координаты реакции и спиновые плотности переходного состояния имеют уникальное спиновое преобразование триплетного кислорода, приводящее к образованию синглетных продуктов через точку пересечения с минимальной энергией (Рисунок 45).

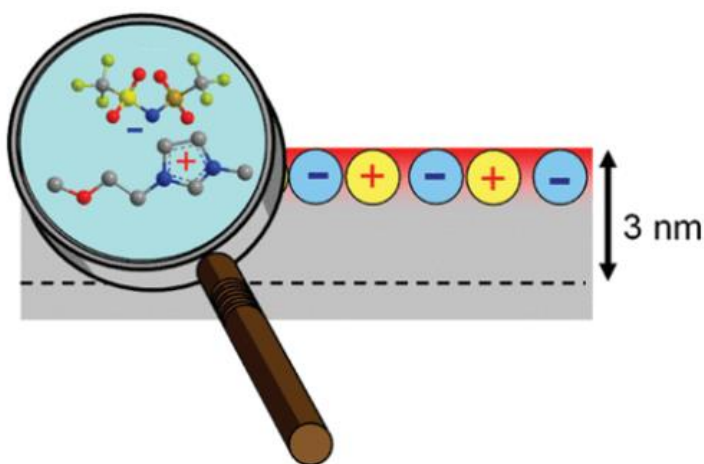


**Рисунок 45.** Схема активации кислорода ионной жидкостью в реакции окисления бензиамина [157].

Катионы в ИЖ могут образовывать комплексы с молекулами окислителя, повышая их реакционную способность по отношению к другим реагентам. Таким образом, можно получить более эффективную организацию процесса по сравнению с традиционными катализаторами [158, 159].

Указанные каталитические системы проявляют уникальные свойства растворителя за счет протекания процесса как в ионной жидкой фазе, так и в фазе носителя. Сольватация играет ключевую роль в направлении реакции, селективности и скорости. Ионное взаимодействие, при котором противоположно заряженные частицы в фазе ИЖ образуют стабильные комплексы (Рисунок 46), усложняет каталитический процесс. Эти агрегаты могут направлять реагенты по определенному пути, обеспечивая селективную стабилизацию определенного промежуточного комплекса, что может существенно повысить выход целевых продуктов [160].

Исключительная ионная проводимость и диффузионная способность катализаторов способствуют улучшенному массопереносу, что особенно полезно в электрокаталитических и ионных двухфазных реакциях. Это свойство существенно ускоряет доставку реагентов к активным центрам, тем самым значительно повышая эффективность реакции, например, в работе топливных элементов, где быстрый перенос ионов имеет решающее значение для эффективного преобразования энергии. В двухфазных системах усиленный массоперенос облегчает перемещение реагентов между фазами, способствуя ускорению скорости реакции. Это может привести к более эффективному разделению продуктов и реагентов, снижая затраты на постреакционную обработку [161].



**Рисунок 46.** Схематичное изображение образования упорядоченных комплексов, на основе аниона бис(трифторметилсульфонил)имида и катиона – производного имидазолия на поверхности носителя [162].

Иммобилизованные ионные жидкости известны своей способностью точно настраивать условия реакции, обеспечивая селективный катализ. Плотность и сила взаимодействия ионного производного с подложкой дополнительно могут приводить к уникальным схемам реакций, что повышает селективность и сокращает время. Это свойство особенно ценно в фармацевтической и тонкой химической промышленности, где получение именно определенного энантиомера имеет решающее значение для продуктов высокой чистоты. Селективный катализ может быть достигнут путем разработки систем, нацеленных на конкретные функциональные группы или типы связей. Например, известны композиции, предназначенные для селективного гидрирования, которые способны активировать определенные двойные связи, оставляя другие нетронутыми [163]. Такой точный контроль селективности может привести к более эффективным производственным процессам с меньшим количеством побочных продуктов. Кроме того, процесс иммобилизации может изменять полярность самой ионной жидкости, что

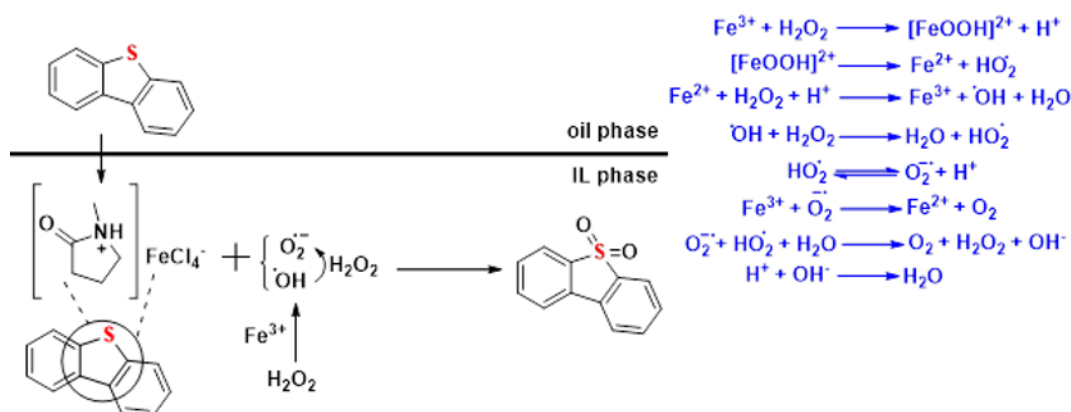
приводит к новым каталитическим свойствам, не наблюдаемым в гомогенных условиях [164]. Авторы исследования [165] смогли достичь селективности в 95.9% по основному продукту в реакции аминолита эпоксида с помощью нанесенных производных имидазолия на поверхность допированной оксидом магния полойки из кремнезема, кроме того, данная каталитическая система оказалась стабильна в течение 72 ч непрерывного процесса в проточном реакторе.

Взаимодействие между ионной жидкостью и носителем часто приводит к улучшению каталитических характеристик. При правильном подборе ИЖ и подложки за счет стабилизации реакционноспособных промежуточных продуктов, усиливается взаимодействие реагентов и, как следствие, повышается селективность. Например, силикагель может стабилизировать реакционноспособные промежуточные продукты, образующиеся в ионной жидкой фазе, что приводит к повышению выхода. Хорошо подобранный носитель может предотвращать агрегацию ионных жидкостей, сохраняя при этом высокую площадь поверхности и реакционную способность. Такая стабилизация может продлить срок службы катализатора, снизить затраты и повысить устойчивость процесса [166]. Так, в работе [167] были получены полимерные мембраны на основе полисульфонов в каналы которых были включены фрагменты имидазольных ионных жидкостей, например, 1-бутил-3-метилимидазолия хлорид. После такой модификации значительно увеличилась сорбционная способность композита по отношению к CO<sub>2</sub> за счет его повышенной растворимости в фазе ИЖ, а также укрепился каркас исходного носителя.

Уникальной характеристикой нанесенных ионных жидкостей является возникновение новых каталитических свойств после иммобилизации в твердой матрице носителя. Этот процесс включает встраивание молекул ионных производных в жесткую структуру подложки, что может существенно изменять присущие им свойства, приводя к различным каталитическим результатам. Фиксация ИЖ может изменять их полярность, вызывая нетипичную реакционную способность. Так, в работе [71] различные типы мезопористого кремнезема были использованы в качестве носителей для получения серии иммобилизованных ионных жидкостей на основе имидазолия. Катализаторы протестировали в синтезе стиролкарбоната из CO<sub>2</sub> и стирола и обнаружили, что эффект нанесения активного компонента на поверхность позволил облегчить организацию процесса и провести его без дополнительного выделения промежуточного продукта – эпоксида.

Данные соединения также отлично показывают себя в области электрохимического катализа, облегчая перенос электронов и повышая ионную проводимость [168].

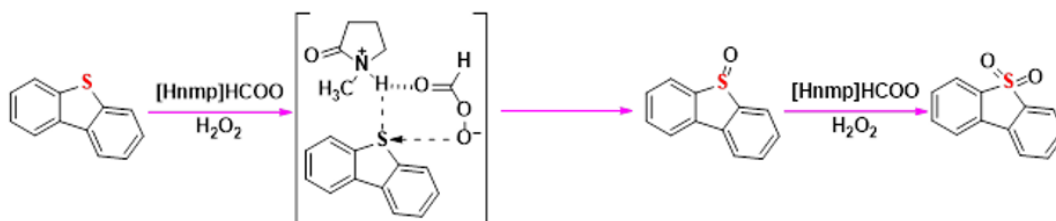
Благодаря сочетанию факторов, которые могут так или иначе направить процесс катализа нанесенными ионными жидкостями, можно получать разнообразные эффективные системы, добиваясь высоких результатов в различных реакциях. Например, в исследовании [169], получено ионное производное  $[\text{Hnmp}]\text{Cl}/\text{FeCl}_3$  на основе N-метил-2-пирролидона хлорида и хлорида железа (III), которое протестировали в окислении дибензотиофена. Интересно, что для устранения побочной реакции разложения пероксида водорода, как и в работе [170], его добавляли порциями, через определенное время. В результате, менее чем за два часа реакции удалось полностью окислить субстрат. Авторы провели эксперименты по радикальному ингибированию при помощи бензохинона и изопропанола, и исследовали образцы методом электронного парамагнитного резонанса. Анализ результатов показал, что имеет место радикальный процесс с участием гидроксильных радикалов и супероксид-ионов. Это позволило предположить механизм окисления ДБТ, в присутствии нанесенного ионного производного (Рисунок 47). Вначале субстрат переходит в фазу ИЖ, после чего генерируются активные радикалы, причем гидроксильный радикал является основным в данной реакции и выполняет роль сильного окислителя, что было подтверждено методом ИК-спектроскопии, путем анализа структуры катализатора до и после реакции.



**Рисунок 47.** Механизм сероочистки в присутствии  $[\text{Hnmp}]\text{Cl}/\text{FeCl}_3$  [169].

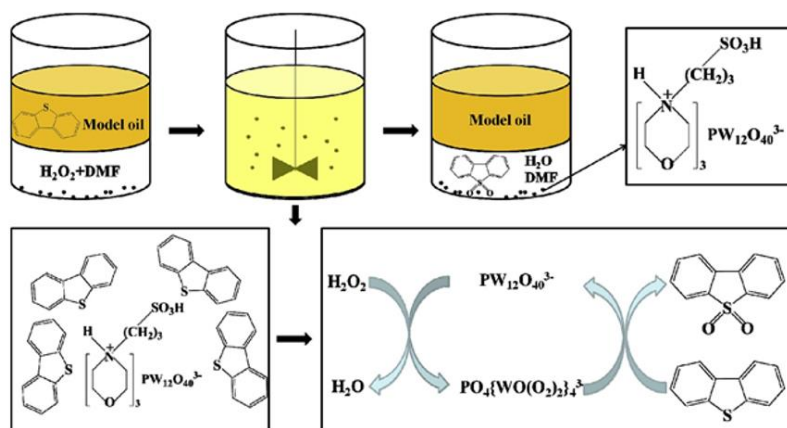
В результате реакции взаимодействия N-метил-2-пирролидона и муравьиной кислоты в работе [171] получено карбоксилат-анионное производное, которое протестировали в реакциях окисления бензотиофена (БТ), дибензотиофена (ДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофена (4,6-ДМДБТ). На основании экспериментальных данных установили ряд активности в отношении гетероатомных субстратов ДБТ (100%) > 4,6-ДМДБТ (83%) > БТ (46%). Несмотря на то, что на эффективность процесса оказывает влияние электронная плотность на атоме серы, разница ее значений между ДБТ (5.758) и 4,6-ДМДБТ (5.760) практически отсутствует, поэтому основную роль играет стерический

эффект заместителей. Из анализа механизма следует, что субстрат экстрагируется молекулами ионного производного из углеводородного компонента модельной смеси, частицы катализатора поляризуются, нарушая тем самым ароматичность сернистого соединения. В результате взаимодействия ИЖ с окислителем образуется промежуточный комплекс, который и приводит к окислению до соответствующего сульфона или сульфоксида (Рисунок 48).



**Рисунок 48.** Механизм окисления ДБТ в присутствии [Hnmp]HCOO [171].

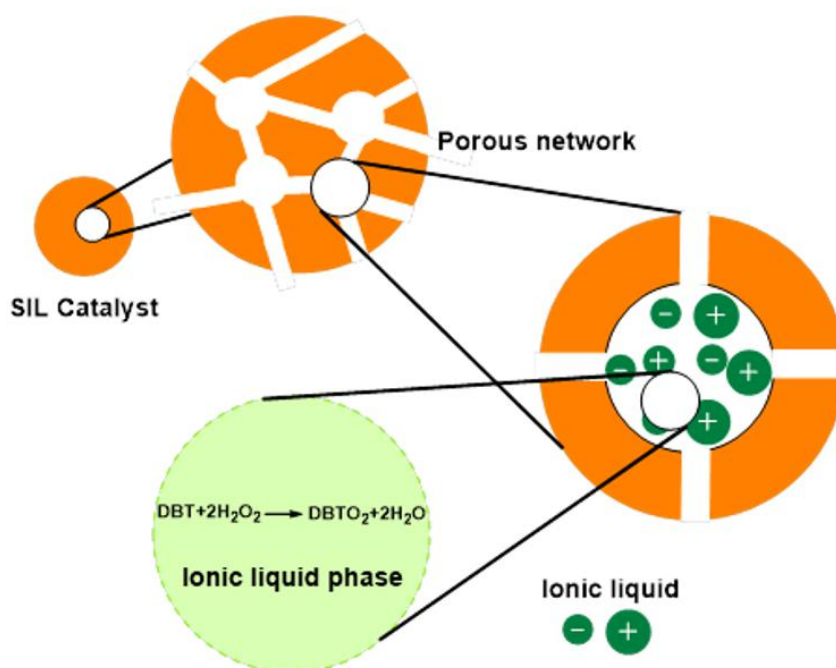
Получение бренstedовских ИЖ для окисления ДБТ на основе фосфорновольфрамовой кислоты и различных производных морфолина описано в работе [172] (Рисунок 49).



**Рисунок 49.** Механизм окисления ДБТ в присутствии  $[C_3SO_3Hnhm]_3PW_{12}O_{40}$  [172].

Оказалось, что серии образцов, которые содержали функциональную группу –  $SO_3H^-$  и обладали высокой кислотностью Бренстеда, проявили лучшую каталитическую активность. При этом, в случае  $[C_3SO_3Hnhm]_3PW_{12}O_{40}$ , содержание ДБТ удалось снизить на 99.4%. Хотя системы на основе ГПК (гетерополикислота) и могут активно проявлять себя в данной реакции за счет образования пероксокомплексов с  $H_2O_2$ , нельзя недооценивать вклад бренstedовских кислотных центров, поскольку водородные связи, образованные между атомом серы и сульфогруппой, делают субстрат более восприимчивым к окислению.

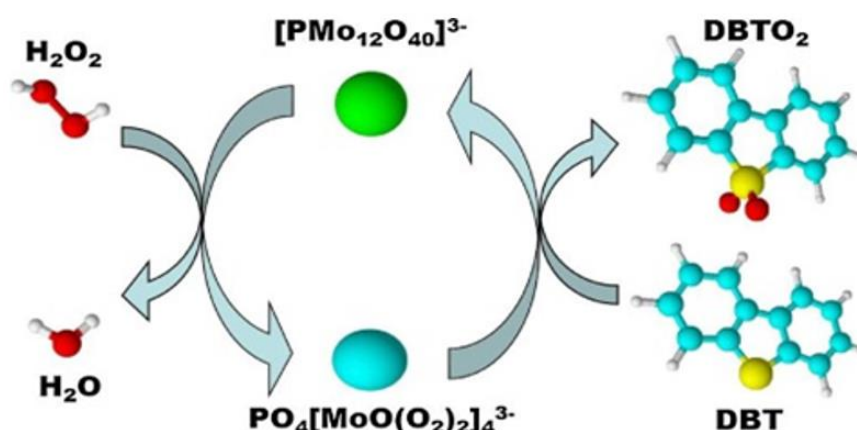
Немаловажную роль в реакциях удаления гетероатомных субстратов посредством окисления в присутствии нанесенных ионных жидкостей имеет подложка [173]. В исследовании [152], силикагель, на который по методу пропитки нанесли ионное производное [Omim][HSO<sub>4</sub>] (1-октил-3-метилимидазолия гидросульфат) тестировали в качестве катализатора окисления ДБТ, БТ, 4,6-ДМДБТ в углеводороде пероксидом водорода (Рисунок 50). Из анализа предложенного авторами механизма процесса следует, что молекулы субстрата адсорбируются на поверхности катализатора с последующим проникновением в поровое пространство. После этого, из-за π-π взаимодействия между имидазольным кольцом и атомом серы, интармедиаат экстрагируется в фазу ионного производного, где и осуществляется окисление до соответствующих производных гидроксильными радикалами, которые образуются в результате взаимодействия ИЖ и окислителя. Данная система оказалась пригодной и для удаления сернистых соединений из дизельной фракции после предварительной гидроочистки: за 50 мин при 50°С удалось снизить их количество с 746 до 180 ppm.



**Рисунок 50.** Механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора «SIL» [173].

Серия образцов PMo/ILSiO<sub>2</sub>, в которой ковалентно закреплено на поверхности кремнезема ионное производное на основе ИЖ [Bmim]<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (1-бутил-3-метил имидазолия бромид) и фосфономолибденовой кислоты (ФМК), получена авторами работы [174]. В исследовании варьировали содержание активной фазы на поверхности носителя и измеряли эффективность в окислении сернистых субстратов. Формирование силоксановой связи установили с помощью <sup>29</sup>Si ЯМР, а структуру Кеггина – с помощью ИК-спектров. В

УФ-спектре был виден перенос электрона от атома О к атому Р, а полосу при 355 нм авторы связали с переносом от  $O^{2-}$  к  $Mo^{6+}$ . В результате каталитических испытаний оказалось, что катализатор с промежуточным (30 масс.%) содержанием активной фазы обладает лучшей способностью к удалению ДБТ. Системы с меньшим или большим количеством ионного производного показали себя хуже, поскольку в случае увеличения его количества на поверхности носителя происходила агрегация фосфорномолибденовой кислоты и снижение удельной поверхности. Анализ серии экспериментов на лучшем катализаторе подтвердил влияние электронной плотности атома серы, но из-за наличия метильных групп степень удаления уменьшилась: ДБТ (100%) > 4,6-ДМДБТ (73%) > БТ (26%). Авторы указали, что гетерополианион в ходе реакции с пероксидом водорода образует пероксокомплекс (Рисунок 51).



**Рисунок 51.** Механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора  $PMo/LSiO_2$  [174].

В исследовании [142] получили эффективные каталитические системы окисления сернистых соединений на основе ионных жидкостей, содержащих в катионной части различные производные пиридиния (1-(карбоксиметил) пиридиний бромид, 1-додecil-3-карбоксопиридиний бромид и др.), а в анионной – кислотный остаток фосфорномолибденовой кислоты. Интересно, что в серии катализаторов варьировалась структура катиона, а именно величина алкильных заместителей пиридиния. В результате оказалось, что функцию катиона как межфазного переносчика молекулы субстрата от углеводородного раствора к активным центрам катализатора можно настраивать за счет подбора оптимальной геометрии и длины его заместителей, меняя тем самым его гидрофобные свойства.

Окислительное обессеривание и деазотирование базируются на химическом превращении серо- и азотсодержащих соединений в их полярные оксиды [175, 176]. Процесс окисления тиофеновых соединений, таких как дибензотиофен (ДБТ), происходит

в две стадии: сначала образуются сульфоксиды, которые при дальнейшем окислении превращаются в сульфоны [177, 178]. Важно отметить, что сульфоны обладают значительно более высокой полярностью по сравнению с исходными соединениями, что позволяет эффективно извлекать их из нефтяных фракций полярными растворителями [179, 180].

Авторы исследования синтезировали сульфатированный катализатор на основе полукристаллических неорганических алюмосиликатов (Geopolymer) путем трехэтапной обработки: десиликатизации, ионного обмена и сульфатирования [181, 182]. Для начала они провели избирательное удаление кремния из геополимерной матрицы с помощью NaOH, что создало взаимосвязанную пористую структуру, после чего провели реакцию ионного обмена с NH<sub>4</sub>Cl для перевода материала в H-форму. На заключительном этапе полупродукт обработали H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для формирования суперкислотных сульфатных групп на поверхности катализатора. Такая последовательная модификация приводит к формированию композиции с высокой кислотностью и оптимальной пористой структурой, обеспечивающей диффузию реагентов к активным центрам.

Известно, что ультразвуковое воздействие в процессе удаления гетероатомных соединений из топлив интенсифицирует процесс, за счет быстрой и эффективной генерации радикалов в результате кавитации. Образование и схлопывание кавитационных пузырьков создает локальные зоны с экстремальными условиями (температура ~5000 К и давление ~100 МПа), что приводит к гомолитическому расщеплению связей O–O в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с образованием активных гидроксильных радикалов •OH [183, 184]. Эти радикалы значительно ускоряют окислительные процессы и повышают эффективность преобразования как серо-, так и азотсодержащих соединений.

Для количественного описания сложных взаимодействий между переменными процесса авторы применили методологию поверхности отклика с центральной композитной схемой. Это позволило построить математические модели, связывающие шесть переменных процесса (количество катализатора, время реакции, амплитуда ультразвука, объемы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>COOH, температура реакции) с конверсией пиридина (Y<sub>1</sub>) и ДБТ (Y<sub>2</sub>).

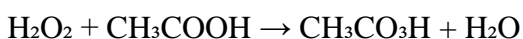
Статистический анализ моделей показал их высокую точность: для Y<sub>1</sub>, R<sup>2</sup> = 0.9847, скорректированный R<sup>2</sup> = 0.9747 и R<sup>2</sup> прогноза = 0.9531; для Y<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = 0.9914, скорректированный R<sup>2</sup> = 0.9860 и R<sup>2</sup> прогноза = 0.9718. Значения F для моделей Y<sub>1</sub> и Y<sub>2</sub> составили 104.77 и 188.67 соответственно, что значительно выше критических значений, указывая на высокую статистическую значимость моделей.

В результате моделирования установлено, что для конверсии пиридина наиболее значимыми факторами оказались время реакции ( $X_2$ ), объем  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $X_5$ ) и амплитуда ультразвука ( $X_3$ ), что соответствует механизму, где аминные группы быстро реагируют с надуксусной кислотой в присутствии ультразвука. Для конверсии ДБТ наиболее важными факторами являются температура реакции ( $X_6$ ), объем  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $X_5$ ) и время реакции ( $X_2$ ), это согласуется с более сложным двухстадийным механизмом окисления серосодержащих соединений.

Интересно, что полиномиальные модели выявили значительные взаимодействия между факторами. Например, взаимодействие  $X_3$  и  $X_6$  (амплитуда ультразвука и температура) имеет положительный коэффициент для обеих реакций, указывая на синергетический эффект между ультразвуковой кавитацией и термическим ускорением реакций. Взаимодействие  $X_5$  и  $X_6$  (объем  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и температура) также положительно, что подтверждает ускорение образования надуксусной кислоты при повышении температуры.

Авторы детально исследовали механизм окисления модельных соединений – пиридина и дибензотиофена. Ключевую роль в процессе играет надуксусная кислота, образующаяся при взаимодействии  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [185]. Механизм окисления включает следующие стадии:

Формирование надуксусной кислоты:



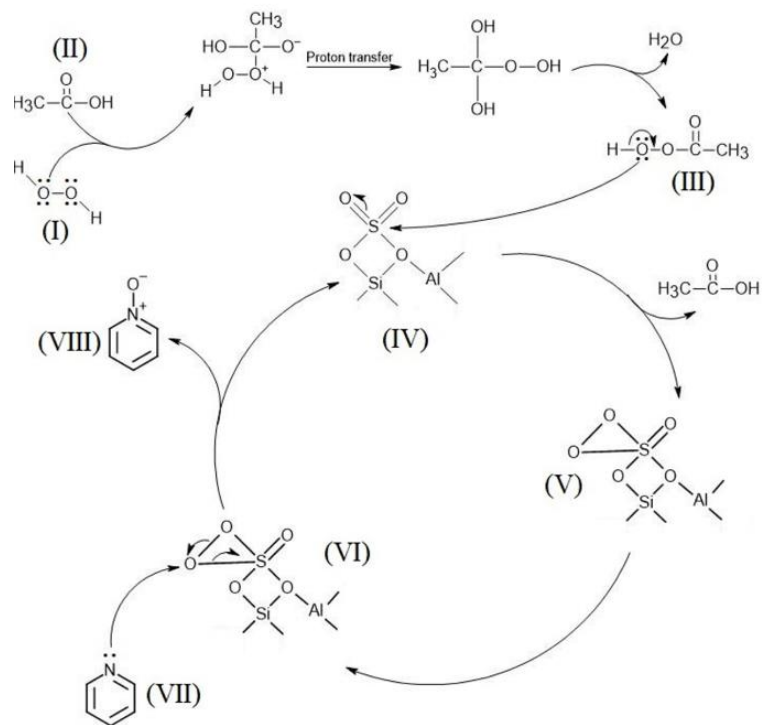
Взаимодействие надуксусной кислоты с сульфатированным полимерным катализатором с образованием пероксокомплекса;

Окисление субстратов:

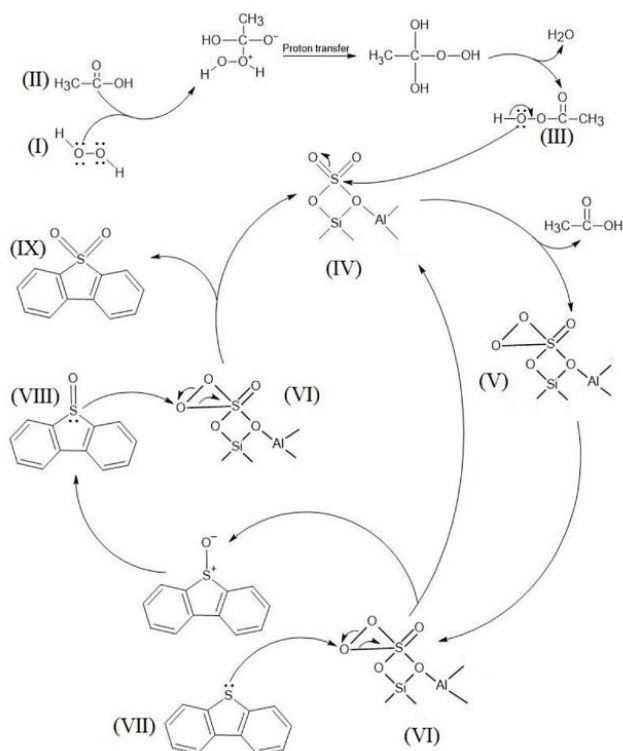
Для пиридина: нуклеофильная атака атома азота пиридина (электронная плотность 7.399) на пероксокомплекс с образованием N-оксида пиридина.

Для ДБТ: двухстадийный процесс, включающий сначала образование сульфоксида, а затем его дальнейшее окисление до сульфона.

Интересно, что окисление пиридина происходит быстрее, чем сернистого соединения, это объясняется различием в механизмах реакций (Рисунок 52, Рисунок 53), поскольку для ДБТ требуется два активных комплекса катализатора, тогда как для пиридина – только один [186, 187].



**Рисунок 52.** Механизм окисления пиридина [182].



**Рисунок 52.** Механизм окисления ДБТ [182].

Анализ полиномиальных моделей позволил авторам определить оптимальные условия для проведения процесса. Оптимальные условия (количество катализатора – 12.49 г/л, время реакции – 50 мин, амплитуда ультразвука – 60%, объем  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 1.88 мл, объем

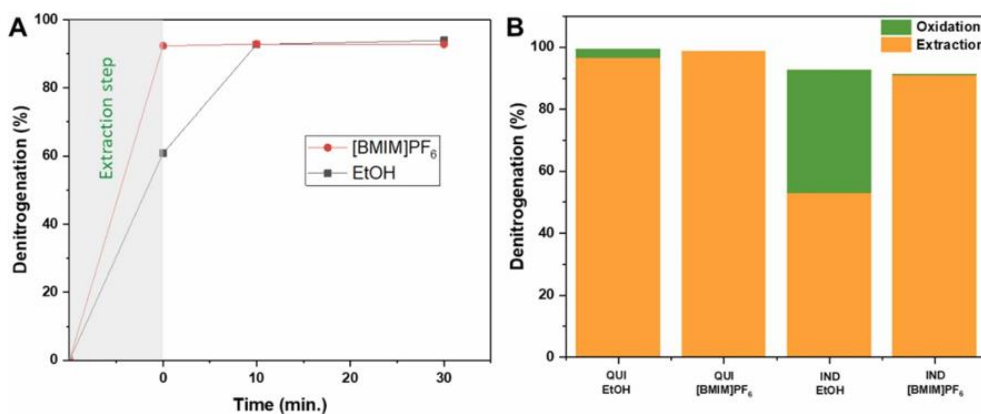
CH<sub>3</sub>COOH – 1.65 мл и температура реакции – 60°C) обеспечили 100% конверсию пиридина и 46% конверсию ДБТ.

Поскольку в реальном нефтяном сырье зачастую присутствуют одновременно сернистые и азотистые соединения, то привлекают внимания каталитические системы и способы организации процесса, где имеется возможность сразу удалять все типы гетероатомных молекул. Так в работе [188] авторами был получен композитный материал PMo<sub>12</sub>@MIL-100(Fe) путем иммобилизации фосфомолибденовой кислоты (PMo<sub>12</sub>) в пористую структуру металлоорганического каркаса (MOF) MIL-100(Fe). Для детальной характеристики структуры и состава композита использовали различные методы анализа твердого состояния, такие как порошковая рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье в режиме полного отражения, индукционно-связанная плазменная оптическая эмиссионная спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом. В ИК-спектре композита наблюдали полосы, характерные как для носителя MIL-100(Fe), так и для иммобилизованного PMo<sub>12</sub>. Так, полоса при 1624 см<sup>-1</sup> связана с  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбоксилатных групп, а полосы при 1442 и 1380 см<sup>-1</sup> – с асимметричными и симметричными колебаниями  $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{O})$  координированных карбоксилатов [189]. Дополнительные пики на 756 и 710 см<sup>-1</sup>, свидетельствуют о присутствии ароматических структур, а полосы при 484 и 460 см<sup>-1</sup> указывают на растяжение связей Fe–O, что подтверждает координацию металлических центров в структуре каркаса. Помимо сигналов, характерных для MIL-100(Fe), в спектре композита раскрываются полосы, принадлежащие PMo<sub>12</sub>, например, при 1060, 958, 874 и 798 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к модам  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O}_d)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$  и  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$  соответственно [190, 191]. Анализ методом рентгеновской дифракции выявил, что основная кристаллическая структура MIL-100(Fe) сохраняется после нанесения, хотя небольшие искажения дифракционных пиков указывают на влияние инкапсуляции PMo<sub>12</sub> [192, 193]. Метод сканирующей электронной микроскопии показал, что морфология исходного MIL-100(Fe) – октаэдрические частицы со средним размером около 308 ± 89 нм [194, 195] – сохранилась, а энергодисперсионный анализ дополнительно выявил наличие фосфора и молибдена, что подтверждает успешное встраивание PMo<sub>12</sub> в структуру материала.

Каталитическую активность в десульфуризации модельного топлива, содержащего смешанные бензотиофеновые и дибензотиофеновые соединения, сравнили для чистого носителя MIL-100(Fe), гомогенного PMo<sub>12</sub> и гетерогенного композита PMo<sub>12</sub>@MIL-100(Fe). Вначале на протяжении 10 минут при температуре 70 °C проводили экстракцию ионным производным [BMIM]PF<sub>6</sub>, после чего добавляли окислитель (водный раствор

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Результаты показали, что MIL-100(Fe) инертен к соединениям серы – эффективность не возростала после этапа обработки экстрагентом. Гомогенный PMo<sub>12</sub>, напротив, продемонстрировал высокую окислительную активность, позволяющую достигать почти 100% уже за 1 час. Особый интерес представлял композит PMo<sub>12</sub>@MIL-100(Fe), профиль каталитической активности которого оказался схож с гомогенным PMo<sub>12</sub>, но при этом, его легче отделять от раствора и повторно использовать.

Эксперименты по одновременной десульфуризации и деазотированию модельного топлива, содержащего 500 ppm сернистых (БТ, ДБТ и др.) и 400 ppm азотистых (хинолин и индол) соединений показали, что применение ионной жидкости [BMIM]PF<sub>6</sub> в качестве экстрагента играет ключевую роль в удалении N-компонентов, когда как последующая окислительная каталитическая реакция позволяет снизить в большей степени содержание сульфопроизводных. Для сравнения на Рисунке 54 изображены результаты для другого экстрагента – этанола, который с трудом удаляет индол из реакционной смеси.



**Рисунок 54.** Профиль деазотирования многокомпонентного модельного топлива (а) и удаление каждого азотного соединения (б) с использованием катализатора PMo<sub>12</sub>@MIL-100(Fe) [188]

Таким образом видно, что одновременное удаление серы и азота из топлива с применением катализаторов на основе фосфомолибденой кислоты возможно, однако в случае азотистых соединений требуется предварительная экстракция ионным производным, поэтому перспективным видится интегрирование молекул ИЖ в структуру катализатора, что позволит уйти от дополнительной стадии и проблем с регенерацией растворителя.

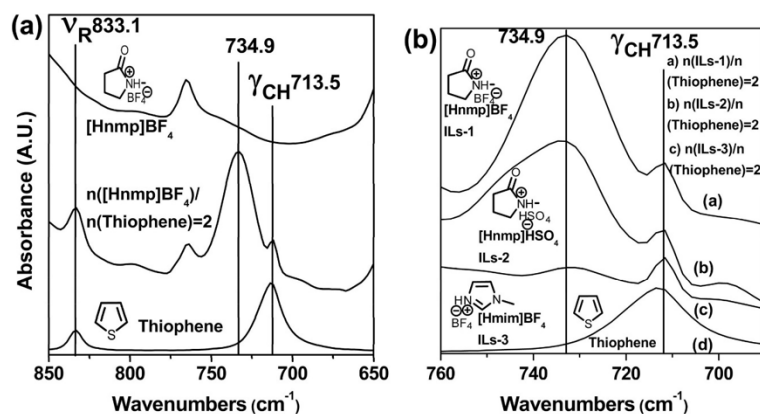
В работе [196] проведено систематическое исследование, направленное на создание каталитической системы на основе соединений вольфрама и специально подобранных ионных жидкостей.

Авторы синтезировали пять различных брэнстедовских кислотных ионных жидкостей:  $[\text{Hnmp}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Hmim}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ ,  $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$  и  $[\text{Hnmp}][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ , где nmp = N-метилпирролидиний, mim = N-метилимидазолий. Синтез проводился с использованием реакций кватернизации соответствующих азотсодержащих гетероциклов с последующим анионным обменом.

Интересно, что данные ионные жидкости имеют протон, способный к образованию водородных связей. Структурные различия в катионной части (пирролидиниевый и имидазолиевый) и анионной части ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) позволили установить влияние структуры на каталитические свойства системы.

Для сравнения активности были исследованы различные коммерческие соединения вольфрама: вольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , вольфрамовая кислота  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , вольфрамат натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , триоксид вольфрама  $\text{WO}_3$ , и гетерополикислота  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Также для сравнения были протестированы соединения молибдена и ванадия. Исследование показало, что наибольшую активность проявляют растворимые в ионных жидкостях вольфраматы, способные образовывать пероксокомплексы состава  $[\{\text{W}(=\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$  в присутствии пероксида водорода. Низкая активность  $\text{WO}_3$  и гетерополикислоты объясняется их плохой растворимостью.

В ИК-спектре (Рисунок 55) производного  $[\text{Hnmp}]\text{BF}_4$  с тиофеном наблюдается появление новой полосы при  $735 \text{ cm}^{-1}$  и ослабление полосы при  $713 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует об искажении структуры тиофена. Интенсивность этой полосы коррелирует с каталитической активностью различных производных.

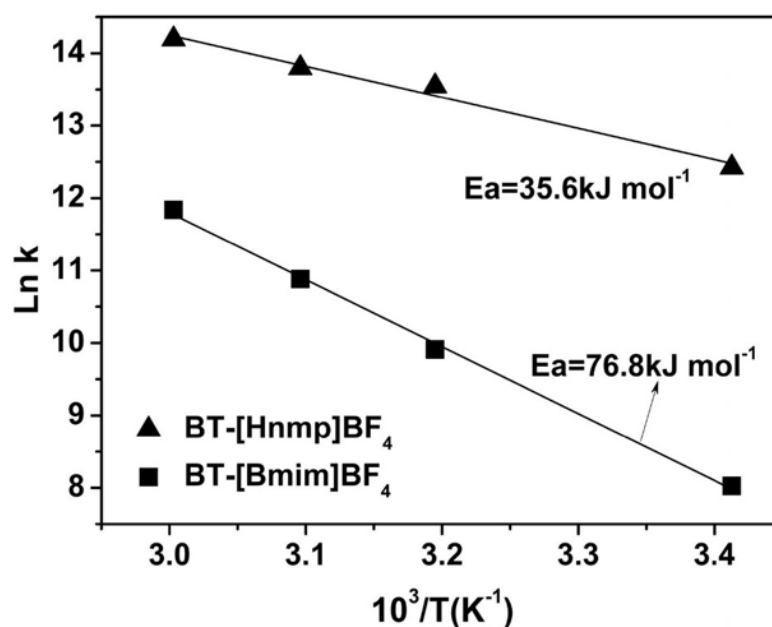


**Рисунок 55.** ИК-Фурье спектры (а) тиофена,  $[\text{Hnmp}]\text{BF}_4$  и их смеси; (б) тиофена, смешанного с  $[\text{Hnmp}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$  или  $[\text{Hmim}]\text{BF}_4$  [196].

Данные  $^1\text{H}$  NMR демонстрируют смещение сигнала кислотного протона в слабое поле при добавлении тиофена к  $[\text{Hnmp}]\text{BF}_4$ , что является прямым доказательством образования водородных связей между ионной жидкостью и субстратом.

Ключевой особенностью данной каталитической системы является реализация механизма двойной активации субстрата. Согласно результатам спектроскопических исследований и данным циклической вольтамперометрии, брэнстедовские кислотные ионные жидкости образуют водородные связи с серосодержащими ароматическими соединениями. Это приводит к искажению планарной структуры тиофена и снижению его ароматичности, что существенно облегчает процесс окисления.

Экспериментальные данные показывают, что энергия активации окисления бензотиофена в присутствии  $[\text{Hnmp}]\text{BF}_4$  составляет менее 40 кДж/моль, тогда как в системе с  $[\text{Vmim}]\text{BF}_4$  этот показатель достигает 76.8 кДж/моль (Рисунок 56). Столь значительное снижение энергетического барьера обусловлено синергетическим эффектом водородного связывания и каталитической функции вольфрамата.



**Рисунок 56.** Энергии активации по Аррениусу для окисления бензотиофена в  $[\text{Hnmp}]\text{BF}_4$  и  $[\text{Vmim}]\text{BF}_4$ . [196].

Реакционная способность исследованных соединений убывает в следующем порядке: бензотиофен > 2,3,5-триметилтиофен > 2,5-диметилтиофен > 3-метилтиофен > 2-метилтиофен > тиофен, что коррелирует с электронной плотностью на атоме серы.

Из-за многообразия комбинаций пар анионов и катионных жидкостей в современных исследованиях одним из актуальных направлений является разработка структурно-ориентированного подхода к подбору ИЖ. Совмещая методы вычислительного скрининга с экспериментальной проверкой, можно оптимизировать состав ионных жидкостей для достижения максимальной эффективности удаления гетероатомов из топлива. В работе [197] авторы собрали обширную библиотеку катионов и

анионов, после чего рассчитали молекулярные дескрипторы, и, с помощью статистических методов (генетический алгоритм в паре с многолинейной регрессией (GA-MLR) и анализ главных компонент (PCA)), осуществили отбор оптимальных комбинаций ионов для экстракции сернистых соединений из топлива.

Для каждого из 114 катионов и 48 анионов, входящих в собранную библиотеку, структуры предварительно оптимизировались в программе ChemBio 3D Ultra с применением MM2-модели, которая учитывает классическую потенциальную энергию:

$$E_{\text{total}} = \sum E_{\text{stretching}} + \sum E_{\text{bend}} + \sum E_{\text{vdW}} + \sum E_{\text{coulombic}} + \sum E_{\text{torsion}}$$

Эта методика позволяет получить конфигурацию с минимальной энергией, что является критичным для дальнейшего расчёта дескрипторов при помощи специализированного программного обеспечения.

После оптимизации рассчитывались одномерные, двумерные и трёхмерные дескрипторы. При этом большое количество неинформативных параметров исключалось, оставляя порядка 900 релевантных признаков для катионов и 750 для анионов. Далее генетический алгоритм GA-MLR позволил установить корреляцию между структурными параметрами и коэффициентом распределения серосодержащих компонентов (дибензотиофена) между фазами ИЖ и топлива.

Любопытно, что в случае катионов особое внимание было уделено ряду дескрипторов.  $X_t$  (индекс структурной связности), который вычисляется как квадратный корень из простого топологического индекса. Его высокое значение свидетельствует о большем стерическом затруднении, что может уменьшать доступность катиона для взаимодействия с молекулами субстрата. Таким образом, ИЖ с катионами, обладающими низким  $X_t$ , способствуют интенсификации экстракции [198].

Еще одним важным параметром является  $L1v$  (первый WHIM-дескриптор, взвешенный по атомным ван-дер-Ваальсовым объёмам). Он характеризует длину молекулы, то есть длинные алкильные цепи (например, гексильная) способствуют расширению гидрофобной области ионного производного, что улучшает взаимодействие с ароматическими углеводородами и повышает эффективность десульфуризации [199].

Поскольку сильная ассоциация между катионом и анионом через водородные связи, которая в исследовании отображалась показателем  $nHDon$  (количество атомов-доноров для водородных связей) может «связывать» активные центры, то меньшее количество донорных групп остаются доступными для взаимодействия с серосодержащими соединениями [200].

Для описания представления о пространственном объеме катиона, которое влияет на его диффузионные свойства и межфазное распределение, был выбран дескриптор SPAN (показатель размера) – это радиус наименьшей сферы, полностью охватывающей все атомы молекулы.

В случае анионов исследовали, например, Se (сумма атомных электроотрицательностей по шкале Сандерсона), который позволяет судить о характере зарядового распределения. Анионы с равномерной делокализацией заряда ( $[N(CN)_2]$ ) обеспечивают слабые ион-ионные взаимодействия. WHIM-дескриптор E1v, характеризующий незаполненное пространство на проекции молекулы, помогает оценить, насколько «открытой» является молекула аниона для межионного взаимодействия. Аналогичный показатель, отражающий количество атомов-акцепторов для водородных связей pHAcc, меньшее значение которого способствует снижению чрезмерной ассоциации с катионом.

Статистический анализ всех дескрипторов методом главных компонент (PCA) выявил, что у катионов первая главная компонента ( $F_1$ ) в основном определяется высокими значениями Xt (отрицательная связь), тогда как положительное направление  $F_1$  коррелирует с L1v и SPAN. Вторая компонента ( $F_2$ ) отражает вклад водородсвязывающих групп (pHDon). Для анионов были определены аналогичные оси, где высокое значение Se и pHAcc указывает на большую степень межионной ассоциации, что негативно сказывается на десульфуризации.

Для экспериментальной проверки прогнозной модели была выбрана ионная жидкость –  $[HMPY][N(CN)_2]$ . Синтез осуществлялся двухстадийно, с предварительным выделением  $[HMPY][Cl]$  и заменой аниона хлора на дицианамид. Успешность получения именно заданного производного подтвердили методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

Механизм экстракции ДБТ из топлива характеризуется рядом тонких межмолекулярных взаимодействий. В ИЖ взаимодействие между катионом и анионом, несмотря на относительную прочность кулоновского притяжения, при выбранном оптимальном сочетании дескрипторов (низкое Xt у катиона и делокализованный заряд у аниона,  $[N(CN)_2]$ ) становится достаточно слабым. Это позволяет «освободить» катион для контакта с сернистыми молекулами через слабые полярные и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Что касается водородных связей, хотя они и играют ключевую роль в стабилизации структуры ионного производного, их чрезмерное количество (например, при высоком pHDon или pHAcc) может привести к избыточной ассоциации между ионами и снижению доступности активных центров для субстрата. В  $[HMPY][N(CN)_2]$  используются анионы с делокализованными отрицательными зарядами, что помогает ослабить водородное

связывание между ионами и увеличить вероятность образования слабых межфазных контактов с ДБТ. Длинные алкильные цепи катионов (например, гексильная группа) способствуют формированию обширной гидрофобной области. Это улучшает совместимость ИЖ с углеводородной фазой, усиливая диффузионные процессы и облегчая перенос субстрата за счёт увеличения площади контакта.

Распределение серосодержащих соединений между ионным производным и углеводородной фазой характеризуется коэффициентом распределения ( $\beta$ ) и параметром селективности (S).

$$\beta = (\text{мольная доля в ИЖ-фазе})/(\text{мольная доля в углеводородной фазе})$$

Для оценки селективности используется отношение  $\beta$  серосодержащего соединения к  $\beta$  базового растворителя (н-гептана). Экспериментальные данные показывают, что при температуре 60 °С распределение ДБТ в ИЖ выше, а увеличение температуры до 80 °С приводит к уменьшению вязкости углеводородной фазы и улучшению динамики переноса, что увеличивает также и S [201, 202].

Для интенсификации процесса экстракции было подобрано оптимальное время – 1 час, и применен метод многоступенчатой экстракции (4 стадии), который позволяет увеличить степень удаления общей серы с 49% до 91% за аналогичное время.

Симбиоз вычислительных и экспериментальных методов позволил глубоко проанализировать роль структурных параметров катионов и анионов в определении эффективности ИЖ для экстрактивной десульфуризации и значительно сократил количество необходимых синтетических опытов.

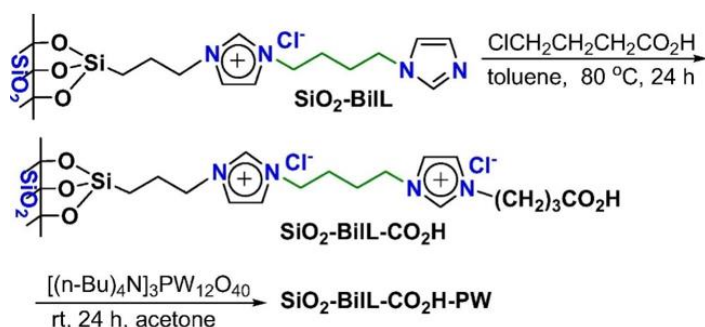
В работе [203] синтезированы новые бислойные системы для окислительной десульфуризации на основе кремнезема ( $\text{SiO}_2\text{-BiIL}$ ), в которых каждая углеродная цепь имеет два катиона имидазола, что увеличивает количество активных компонентов и улучшает физико-химические свойства.

Исходным материалом для получения каталитических систем служил  $\text{SiO}_2$ , поверхность которого обогащалась гидроксильными группами (Рисунок 57). Они вступали в реакцию с  $\gamma$ -хлорпропилтриэтоксисиланом, в результате которой образовывались ковалентные Si–O–Si связи с одновременным появлением замещённых хлорпропильных групп. В результате реакции структура кремнезема сохранялась, что подтвердили рентгеновской дифрактометрией [204].

На следующем этапе хлорированные функциональные группы подвергались нуклеофильному замещению с участием имидазола и 1,4-дибромбутана. Имидазол, действуя как сильный нуклеофил, замещал атомы хлора, что приводило к образованию ковалентных связей между поверхностью  $\text{SiO}_2$  и имидазоловыми фрагментами.

Успешность получения подтвердили ИК-спектроскопией по наличию интенсивных полос в диапазоне 1454–1631 см<sup>-1</sup>, которые соответствовали колебаниям C=N и C=C в составе имидазольного кольца [205].

Для повышения гидрофильности и улучшения адсорбции перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) карбоксильная группа была введена посредством реакции с 4-хлормасляной кислотой. Образование карбоксильных групп маркируется появлением характерного пика C=O на 1714 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах. Наличие –COOH позволяет создавать водородные связи с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, улучшая диффузию и распределение окислителя в микросреде катализатора. Заключительный этап синтеза включал иммобилизацию полиоксометаллатов, таких как фосфат-вольфрамат Кеггина ([PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>). При добавлении раствора (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> происходит образование пероксо-структур, что приводит к активации металлотного комплекса. Это сопровождается появлением характерных колебательных полос, связанных с W=O, W–O<sub>c</sub>–W и W–O<sub>e</sub>–W на уровнях 980, 896 и 819 см<sup>-1</sup>, соответственно [206]. Такие спектральные данные свидетельствуют о сохранении структуры Кеггина после иммобилизации и обеспечении устойчивого распределения активных центров на поверхности катализатора.



**Рисунок 57.** Схема приготовления катализатора SiO<sub>2</sub>(50 нм)-BiIL-CO<sub>2</sub>H-PW(Кеггин) [203].

Каталитическую активность определяли в реакции с модельным топливом, содержащим 250 ppm серы (бензотиофен) при добавлении перекиси водорода. В ходе процесса происходит взаимодействие H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с закреплённым POM, с образованием пероксосоединения, что обеспечивается гидрофильностью среды, образованной карбоксильными группами.

Пероксидные производные выступают в роли кислородных доноров, перенося активный кислород на серосодержащие соединения. В результате происходит преобразование субстратов в соответствующие сульфоны. В результате миграции кислорода через взаимодействие электронодефицитных центров в структуре металлата с атомами серы, на ее атомах происходит снижение электронной плотности. На следующем этапе активированные центры катализатора возвращаются в исходное состояние.

График логарифма отношения концентрации субстрата в определенный момент времени к начальной – линейный, что указывает на псевдопервый порядок реакции. Полученная константа скорости увеличивалась с повышением температуры, а расчетная энергия активации составила 74.8 кДж/моль [207]. Такой низкий энергетический барьер свидетельствует, что система обладает высокой реакционной способностью и может эффективно работать при сравнительно мягких условиях (40°C).

### 1.6 Выводы из литературного обзора

Таким образом, из анализа литературы следует, что в настоящее время интерес к ионным жидкостям неуклонно возрастает. Благодаря совокупности их уникальных свойств [2], которая обусловлена огромным количеством возможных комбинаций катион-анионных пар становится возможным их применение не только в уже известных технологиях, но и формирование новых. Одной из наиболее перспективных является катализ [4], ввиду наличия большого числа процессов, в которых так или иначе требуется повышение глубины переработки, селективности и выходов продуктов [20].

Основным ограничением практического применения катализаторов на основе ионных производных является их высокая стоимость, поэтому целесообразно использовать композиции, иммобилизованные на твердые носители, что уменьшает их расход и облегчает выделение из реакционных растворов с последующей регенерацией [16]. Существует несколько подходов к формированию гетерогенных катализаторов, различающихся способом закрепления ионного производного на носителе. При иммобилизации за счет ковалентной связи, в итоге, образуется монослой соединения на подложке, а при адсорбции имеет место многослойная структура [17].

В качестве носителей принято использовать мезопористые соединения на основе кремния (кремнеземы, силикагель) [27], которые, одновременно, имеют достаточную площадь поверхности и не затрудняют диффузию молекул субстрата к активным центрам каталитической системы, а также отвод продуктов реакции.

Перспективным является направленное изменение свойств катализаторов за счет формирования в нанесенном ионном производном дополнительных кислотных центров разной природы – брэнстедовских [77] и льюисовских [208] или путем введения добавок, содержащих металлы и их производные. Такие варианты систем находят применение в процессах органического синтеза, в частности, в нефтехимических процессах [148] при окислительном удалении гетероатомных соединений, поскольку с каждым годом истощаются запасы чистой и легкой нефти, повышаются требования по остаточному содержанию сернистых и азотистых производных в конечном топливе. По сравнению с

гидроочисткой, аэробное или пероксидное окисление проводится в намного более мягких условиях, и, лучше удаляет конденсированные компоненты: тиофен, ДБТ, пиридин и их производные [131].

При большом варианте структур ионных жидкостей стоит внимательно подходить к дизайну катализаторов и тщательно настраивать систему на целевой процесс за счет подбора ряда влияющих параметров, к которым относятся количество и тип кислотных центров [82], структура катиона из-за ее влияния на гидрофобные и гидрофильные свойства [175] получаемой композиции, а также природа анионного фрагмента ионной жидкости. Этому направлению и посвящена данная работа.

## Глава 2 – Экспериментальная часть

### 2.1 Исходные вещества и растворители

#### *Ионные производные*

4–(3–этилимидазолий)–бутансульфонат (бетаин) синтезирован по методике, описанной в работе [137, 138] <sup>1</sup>H ЯМР спектр (400 MHz, Jeol, D<sub>2</sub>O) 1.51 (3.0H, t, J = 7.2Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.83–1.72 (2.0H, m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.11–2.03 (2.0H, m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.93 (2.0H, t, J=7.1 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 4.32–4.24 (4H, m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 7.81 (2.0H, s, NCHNCHNCH), 9.03 (1H, s, NCHNCHNCH). <sup>13</sup>C NMR (D<sub>2</sub>O) 14.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 29.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 45.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 51.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 51.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 124.9 (NCHNCHNCH), 125.3 (NCHNCHNCH), 134.6 (NCHNCHNCH). Найдено, %: С 46.46; Н 6.99; N 12.11. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 46.53; Н 6.94; N 12.06.

Галогениды имидазолия, полученные согласно методике из работы [209] использовали без дополнительной очистки, с предварительным подтверждением структуры методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

Для получения *всех каталитических систем* применяли носитель *Perlkat–97–0 Silica Gel* производителя *BASF* с удельной площадью поверхности – S<sub>уд</sub> = 300–450 м<sup>2</sup>/г и средним диаметром пор – d<sub>п</sub> = 10 нм).

Для синтеза *катализаторов на основе фосфорномолибденовой кислоты* (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, ФМК) применяли реактив марки ХЧ без дополнительной очистки и ацетонитрил, 99% фирмы ACROS.

Для получения *композиций, не содержащих ФМК*, использовали муравьиную (99%), уксусную (99,5%) и серную (98%) кислоты фирмы Acrosorganic и диэтиловый эфир (ЧДА) без дополнительной очистки.

#### *Реакционные растворы*

Для тестирования каталитических систем готовили модельные растворы, содержащие отмеренное количество сернистых соединений: тиофена (Sigma Aldrich, 99%), дибензотифена (J&K Scientific, 98%), метилфенилсульфида (AcrosOrganics, 99%), или азотистого – пиридина (Sigma Aldrich, 99%) в изооктане (ХЧ, «Компонент-Реактив», 99%) для достижения концентрации субстрата 1 масс.%. Смесь тиофен-пиридин в соотношении 1:1 готовили таким образом, чтобы суммарная концентрация обоих субстратов составила 1 масс.%. В качестве внутреннего стандарта, относительно которого и измерялась степень

удаления гетероатомных соединений методом ГЖХ, использовали нонан (ХЧ, «Компонент-Реактив», 99%). Окислитель – водный раствор  $H_2O_2$  (30%, Химмед).

## 2.2 Методы синтеза гетерогенных катализаторов

*Получение катализаторов на основе производных имидазолия разного строения и ФМК*

*Синтез индивидуальных производных*

Синтез производных галогенидов имидазолия провели по методике [209]. Для получения соединения на основе 1,2-диметил-3-гексилимидазолий хлорида и фосфорномолибденовой кислоты взяли исходные вещества в количестве 0.3521 г (0.016 моль) и 1.0324 г (0.006 моль) соответственно и растворили в 18 мл и 10 мл воды. Раствор ИЖ медленно прикапали при постоянном перемешивании в раствор ФМК, выпавший светло-желтый осадок отфильтровали и просушили в шкафу при 80 °С в течение 10 часов. Масса полученного ионного производного составила 0.78 г.

Таким образом получены ионные производные на основе 1,2-диметил-3-этилимидазолий фосфорномолибдата ( $[EMMIm]_3PMo$ ), 1,2-диметил-3-гексилимидазолия ( $[HexMMIm]_3PMo$ ), 1-этил-3-гексилимидазолий фосфорномолибдата ( $[HexEIm]_3PMo$ ). Выходы продуктов составили 60, 90 и 72%, соответственно.

Для синтеза соединения производного 4-(3-этилимидазолий)-бутансульфоната (бетаина) и ФМК ( $[HSO_3-VEIm]_2H_2PMo$ ), мольное соотношение которых составило 1:1, к 15 мл  $H_2O$  добавили  $HCl$  (1M) до  $pH = 3$ , а затем загрузили 1.63 г (0.8 ммоль) ФМК и перемешивали до ее полного растворения, после чего внесли 0.2 г (0.8 ммоль) 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната. Полученную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре, с последующей сушкой полученного желтого осадка в токе воздуха.

Для синтеза ионной жидкости с пониженным содержанием ФМК ( $[HSO_3-VEIm]_2H_2PMo$ ) 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат (бетаин) (0.8 ммоль, 0.2 г) смешивали с ФМК (0.3 ммоль, 0.49 г) в мольном соотношении 2:1. К 5 мл  $H_2O$  добавили 0.49 г ФМК и перемешивали до растворения. Затем добавили бетаин и перемешивали 6 ч при комнатной температуре. Полученный порошок желтого цвета сушили на воздухе.

*Иммобилизация на поверхности*

Иммобилизацию ионных производных  $[EMMIm]_3PMo$ ,  $[HexMMIm]_3PMo$  и  $[HexEIm]_3PMo$  на поверхность силикагеля проводили методом суспензионной пропитки в течение 11 часов с перемешиванием на магнитной мешалке при комнатной температуре. Например, 0.2 г фосфорномолибдата 1,2-диметил-3-гексилимидазолия диспергировали в 5

мл ацетонитрила, после чего загрузили 1 г носителя и содержимое перемешивали на воздухе. По истечении необходимого времени удалили оставшийся растворитель в токе воздуха и прогрели гранулы в сушильном шкафу при температуре 60 °С до прекращения потери массы образца. Катализаторы на основе – [HexMMIm]<sub>3</sub>PMo и [HexEIm]<sub>3</sub>PMo были получены аналогичным способом.

Образцы на силикагеле на основе ФМК и бетаина получали таким образом, чтобы содержание последнего в катализаторах сохранялось постоянным. Для получения катализаторов на основе [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>2</sub>HPMo (мольное соотношение бетаин:ФМК – 1:1) растворили 1.8 г полученного производного в 10 мл H<sub>2</sub>O, после чего добавили 4.79 г носителя и перемешивали в течение 13 ч при комнатной температуре. Лишнюю воду после нанесения удалили в токе воздуха и просушили катализатор в шкафу при температуре 40 °С в течение 6 часов ([HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>2</sub>HPMo/SiO<sub>2</sub>).

Для получения гетерогенного катализатора с пониженным содержанием ФМК ([HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>2</sub>HPMo/SiO<sub>2</sub>) к 0.69 г [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>2</sub>HPMo добавили 10 мл H<sub>2</sub>O и перемешивали до растворения. Затем добавили 4.8 г силикагеля и перешивали при комнатной температуре в течение 13 ч. Растворитель удаляли в токе воздуха, затем при нагревании до 40 °С в течение 6 часов.

Катализатор [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub> получали без предварительного выделения соответствующей ИЖ. Для этого ФМК (0.1 г, 0.06 ммоль) растворили в 5 мл воды, а затем добавили 0.1 г (0.4 ммоль) бетаина. После растворения полученной смеси внесли 2.3 г силикагеля, и раствор перемешивали в течение 6 часов при 40 °С. Далее удаляли растворитель аналогично предыдущему эксперименту.

#### *Получение катализаторов на основе бетаина и безметалльных кислот*

##### *Синтез производных муравьиной, уксусной и серной кислот*

Для синтеза ионного производного на основе *муравьиной кислоты* ее смешивали в стеклянном стаканчике с бетаином (0.2 мл с 1.2 г соответственно (мольное соотношение 1:1). Реакционную смесь нагревали 70 °С в течение 24 ч, далее трижды промывали диэтиловым эфиром (3x15 мл). Синтез катализаторов на основе уксусной и серной кислот проводили аналогичным способом, соблюдая вышеуказанное мольное соотношение.

##### *Приготовление твердых катализаторов*

Для иммобилизации ионное соединение на основе муравьиной кислоты ([HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]) (0.7 г) растворили в 10 мл воды и добавили 0.5 г силикагеля, далее перемешивали 5 ч при комнатной температуре. В результате удаления растворителя в

воздушном потоке и последующей вакуумной сушки при 50 °С до прекращения потери массы получен твердый катализатор – 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub>. Синтез систем с уксусной ([HSO<sub>3</sub>-BEIm][CH<sub>3</sub>COO]) и серной кислотами ([HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]) проводили аналогично описанной выше методике, выдерживая соответствующее количество активной фазы на поверхности образцов. Таким образом были получены катализаторы 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][CH<sub>3</sub>COO]/SiO<sub>2</sub> и 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> соответственно. Также уменьшением количества ионных производных на основе муравьиной и серной кислот на силикагеле в несколько раз синтезированы системы 15%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub>, 7%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub>, 15%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub>, 7%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> и 5%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> (50, 15, 7 и 5 – содержание ИЖ на поверхности в масс.%).

### 2.3 Методы исследования каталитических композиций

Для анализа ионных производных методом ИК-спектроскопии<sup>1</sup>, образцы готовили в таблетках с KBr, подбирая необходимое соотношение (образец: KBr) в диапазоне от 1:75 до 1:200 соединения к соли. Спектры регистрировали на фурье-ИК-спектрометре «Infracum FT-801» в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Структуру (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат) подтвердили с помощью ЯМР спектроскопии на приборе Jeol<sup>2</sup>.

Концентрацию кислотных центров в образцах определяли при помощи ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина на приборе Nicolet Protégé 460 с оптическим разрешением 4 см<sup>-1</sup> в спектральном диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. Для этого образцы в форме дисков (D=1.6 см, ρ~10 мг/см<sup>2</sup>) активировали в течение 1 ч. при давлении 10<sup>-5</sup> Торр в специальной ячейке при температуре 150 °С с постоянной скоростью нагрева – 7.5 °С/мин. Адсорбцию пиридина проводили в течение 3 часов при его равновесном давлении пара 2 Торр и постоянной температуре – 70 °С, для десорбции избытка выдерживали после анализа выдерживали образец в тех же условиях в еще 15 минут. Концентрацию брэнстедовских и льюисовских кислотных центров (БКЦ и ЛКЦ) рассчитывали из интенсивности полос молекул адсорбированного субстрата – 1550 см<sup>-1</sup> и 1450 см<sup>-1</sup> соответственно, для чего использовали коэффициент экстинкции из работы<sup>3</sup> [227].

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность Иванову И.А., м.н.с., к.х.н., за помощь в исследовании методом ИК-спектроскопии

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность Гантману М.Г., к.х.н, за синтез и анализ бетаина

<sup>3</sup> Автор выражает благодарность Попову А. Г., в.н.с, к.х.н, за помощь в исследовании методом ИК-спектроскопии методом адсорбированного пиридина

На электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 Neo Scope со встроенным рентгеновским энергодисперсионным анализатором распределения частиц EX-230 исследовали поверхность нанесенных образцов. Эксперименты проводили в условиях глубокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ, в режиме детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах)<sup>1</sup>.

Расчет удельной площади поверхности и объема пор производили из полученных на автоматическом приборе Autosorb 1 фирмы Quantachrome, (США) изотерм адсорбции/десорбции азота при – 196 °С, используя методы ВЕТ и ВЖН, включенные в программный пакет прибора. Подготовка образцов твердых катализаторов к анализу заключалась в вакуумировании в течение 2 ч при 120°С.

Для образцов, имеющих в своем составе гетерополикислоту, определяли количество Мо с помощью рентгено-флуоресцентного анализа (РФЛА). Пробы готовили перетиранием в ступке гранул катализатора с последующим формированием таблеток толщинами 5 и 13 мм. Для построения градуировочной зависимости получили таблетки из исходного силикагеля, а также SiO<sub>2</sub> с различным содержанием молибдена в форме исходной ГПК от 3-х до 20 масс%. Для определения молибдена в образцах использовали светосильный бесколлиматорный последовательный рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией СПЕКСТРОСКАН МАКС-G (НПО «СПЕКТРОН», Санкт-Петербург). Прибор укомплектован маломощной (4 Вт) острофокусной (Ø1.5 мм) рентгеновской трубкой БХ-7 трансмиссионного типа с тонкоплёночным (2 мкм) молибденовым анодом (толщина бериллиевого окна 200 мкм). Рабочее напряжение 40 кВ. Сила тока 100 мкА. Разложение вторичного рентгеновского излучения в спектр реализовано по схеме Йоганссона с помощью изогнутого кристалла-анализатора LiF (200) (2d = 402.8 пм). Для детектирования рентгеновских фотонов в конструкции прибора предусмотрен отпаянный газоразрядный пропорциональный счётчик, который заполнен ксенон–метановой смесью. Определение элементов проводили по линии K<sub>α</sub> линии молибдена (70.9 пм) со временем экспозиции, подобранным так, что значение относительного стандартного отклонения измеряемого сигнала не превышало 0.01. Интенсивности аналитических линий корректировали с учётом фонового сигнала и мёртвого времени детектора. Для учёта возможной объёмной неоднородности элементного состава все образцы измеряли 8 раз (по 4 раза с каждой стороны таблетки), поворачивая их под рентгеновским зондом после каждого измерения на 90°<sup>4</sup>.

---

<sup>1</sup>Автор выражает благодарность Осолку К.В., доцент, к.х.н., за помощь в исследовании рентгенофлуоресцентным методом

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) проводили с измельченных гранул катализатора на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического Al K $\alpha$  излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт.

Анализ образцов методом масс-спектрометрии (МС) проводили с использованием масс-спектрометра с источником на основе поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (ПАЛДИ) Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оборудованный азотным лазером (длина волны 337.1 нм). В качестве инертной поверхности использовали стандартные мишени для нанесения образцов с 384 лунками (Bruker, Германия) выполненные из нержавеющей стали. Эксперименты проводились в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Параметры положительного/отрицательного режимов работы: напряжение на выталкивающем электроде — 20/20 кВ; доускоряющее напряжение — 17/17.5 кВ; напряжение на фокусирующей системе — 7.5/7.5 кВ; тормозящее напряжение на ионном зеркале — 26/21 кВ; отражающее напряжение на ионном зеркале — 14/11 кВ.

Для получения наиболее информативных масс-спектров использовали режим работы лазера: 40–50 выстрелов с частотой 50 Гц. Энергия лазерного импульса составляла 90–100 мкДж. Исследования проводились в диапазоне масс – до 5000 Да, однако, на приведенных ниже данных представлены только результативные части масс-спектров. При проведении исследования небольшое количество образцов измельчали и наносили на инертную поверхность стандартной подложки. Затем подложка загружалась в вакуумированную камеру прибора<sup>1</sup>.

Элементный анализ образцов катализаторов на содержание N и S был выполнен в ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН на анализаторе SE1106.

## 2.4 Каталитические эксперименты и анализ продуктов

Анализ активности полученных катализаторов проводили в реакциях окисления гетерогенных соединений пероксидом водорода в модельных смесях. Для этого в стеклянный термостатированный реактор, оборудованный мешалкой, загружали 10 мл модельной смеси, содержащей известное количество субстрата (тиофена, дибензотиофена, метилфенилсульфида или пиридина) в изооктане и 0.1 г катализатора, и нагревали до 60 °С. После достижения требуемой температуры добавляли 0.4 мл водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

---

<sup>1</sup>Автор выражает благодарность Буряку А.К., проф., д.х.н., институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, за помощь в исследовании методом масс-спектрометрии ПАЛДИ

Из полученной реакционной смеси проводили отбор проб органической фазы через определенные временные интервалы и анализировали их методом газожидкостной хроматографии на приборе «Кристалл-2000» с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (30 м) и пламенно-ионизационным детектором.

Для уменьшения влияния конкурирующей реакции разложения окислителя в реакционной смеси проводили эксперименты с дробной загрузкой  $H_2O_2$ , т. е. пероксид загружали двумя порциями по 0.2 мл через равные промежутки времени.

Степень удаления гетероатомных соединений рассчитывали по уменьшению их содержания в органической фазе модельной смеси согласно данным ГЖХ<sup>1</sup> методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали нонан. Константы скорости псевдопервого порядка определяли согласно начальным скоростям конверсии по уравнению  $r_0 = k[S]_0$ , где  $[S]_0$  – начальная концентрация субстратов. Данная методика расчёта допустима, так как в работе [210] сообщается, что пероксидное окисление гетероатомных соединений в неполярных средах на твердых катализаторах описывается аналогичной зависимостью по субстрату.

Стабильность каталитических систем определяли в последовательных циклах, для этого по завершении эксперимента катализатор извлекали из реакционной смеси, промывали изоктаном, сушили и использовали снова.

В некоторых случаях для оценки вклада адсорбции в суммарную степень удаления субстратов проводили эксперимент без добавления окислителя в реакционную смесь.

---

<sup>1</sup>Автор выражает благодарность Кротовой И.Н., н.с., к.х.н., за помощь в исследовании методом ГЖХ.

## Глава 3 – Обсуждение результатов

### 3.1 Катализаторы на основе фосфорномолибденовой кислоты и различных производных имидазолия

Результаты, представленные в этом разделе отражены в работе [211]<sup>1</sup>.

#### 3.1.1 Состав и физико-химические характеристики ионных жидкостей и гетерогенных катализаторов с разными катионами

Ионные соединения на основе различных производных имидазолия и фосфорномолибденовой кислоты представляют собой порошки желтого цвета, синеющие при длительном хранении на воздухе. В ИК-спектрах обнаружены характеристические полосы в областях  $3200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям С–Н ароматического гетероцикла и алкильных заместителей (Рисунок 58).

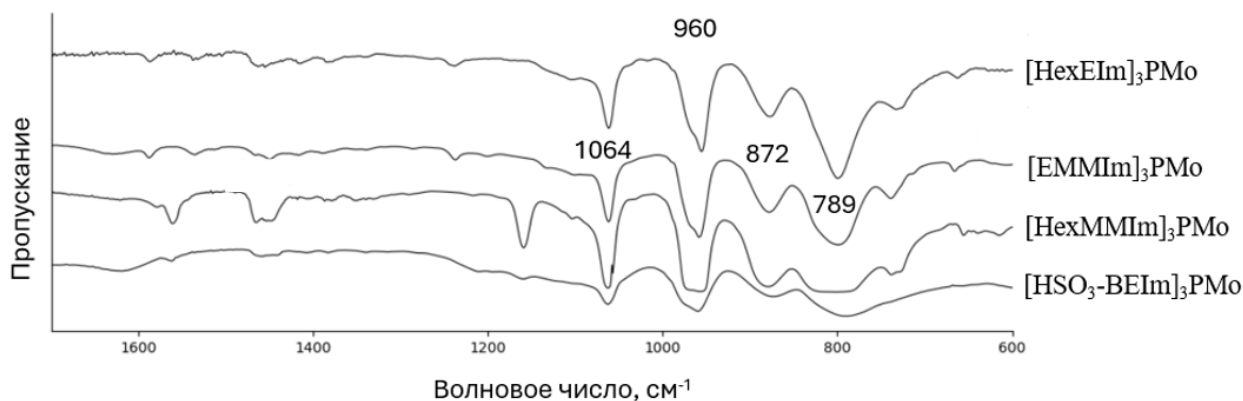


Рисунок 58. ИК-спектры имидазолиевых производных ФМК в частотном диапазоне  $1700\text{--}600\text{ см}^{-1}$ .

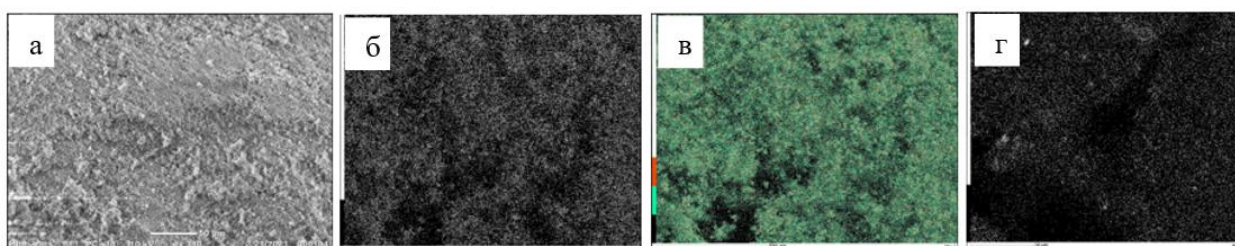
В спектрах присутствуют полосы поглощения в областях  $960$ ,  $872$ ,  $789\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют связям в гетерополианионе  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ :  $\text{vasMo-O}_d$ ,  $\text{vasMo-O}_b\text{-Mo}$ ,  $\text{vasMo-O}_c\text{-Mo}$ , где  $\text{O}_b$  и  $\text{O}_c$  – мостиковые атомы кислорода, а  $\text{O}_d$  – терминальный атом. Обнаружить валентные колебания имидазольного кольца можно в диапазоне  $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . Наличие полосы в области  $1064\text{ см}^{-1}$ , которая относится к связи  $\text{P-O}$  ( $\text{vas P-O}_a$ ), свидетельствует о присутствии в системе атома кислорода  $\text{O}_a$ , который связан с 3 атомами  $\text{Mo}$  и центральным атомом  $\text{P}$ .

<sup>1</sup>При написании данного раздела работы использованы следующие, выполненные автором в соавторстве, публикации, в которых согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

**Gorbunov V.S., Zelikman V.M., Ivanin I.A., Krasovsky V.G., Oskolok K.V., Popov A.G., Tarkhanova I.G.** Catalytic Properties of Immobilized Imidazolium Phosphomolybdates in the Peroxide Oxidation of Sulfur- and Nitrogen-Containing Compounds: Influence of the Structure of the Cation // *Kinetics and Catalysis*. – 2024. – Vol. 65, № 3. – pp.242–250. 0.75 п.л. / Вклад автора 60%. EDN: PEKIXN. Импакт-фактор 1.4 (JIF)

Согласно результатам работы [212], если бы в процессе синтеза данного типа производных имело место разложение ГПК до  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (моноклинного оксида молибдена), то должна появляться новая полоса при 675 см<sup>-1</sup> и уменьшаться интенсивность полосы при 800 см<sup>-1</sup>. Поскольку эти изменения в экспериментальных спектрах образцов не наблюдаются, то можно сделать вывод, что структура гетерополианиона не подверглась разрушению при взаимодействии с ИЖ и растворителем.

После нанесения ионных производных на поверхность силикагеля, проведены эксперименты СЭМ-ЭДА, результаты которых в виде микрофотографий поверхности и карт распределения элементов P, Mo, N представлены на Рисунке 59.



**Рисунок 59.** Микрофотография поверхности [HexMMIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub> (а) и карты распределения элементов: P(б), Mo(в), N(г) по данным СЭМ-ЭДА.

Из анализа экспериментальных данных, например, для катализатора [HexMMIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, видно, что слой активного компонента на поверхности силикагеля плотный и сплошной, и при этом основные элементы распределены равномерно и их области локации совпадают. Данные ЭДА для остальных систем представлены в Таблице 8.

**Таблица 8.** Распределение элементов на поверхности по данным СЭМ-ЭДА.

Элемент	[EMMIm] <sub>3</sub> PMo		[HexMMIm] <sub>3</sub> PMo		[HexEIm] <sub>3</sub> PMo		[HSO <sub>3</sub> -BEIm] <sub>3</sub> PMo	
	Масс,%	Атом,%	Масс,%	Атом,%	Масс,%	Атом,%	Масс,%	Атом,%
C	13.5	21.1	13.9	19.2	11.2	16.2	16.1	23.2
N	6.5	9.1	3.8	4.5	2.7	3.4	5.9	7.3
O	51.9	60.1	60.4	65.1	60.1	65.2	52.0	56.2
Si	10.0	7.1	18.5	10.9	23.7	14.6	19.4	12.0
P	0.4	0.2	0.03	0.02	0.05	0.03	0.04	0.02
Mo	17.4	3.2	3.3	0.2	2.1	0.4	6.3	1.2
S	—	—	—	—	—	—	0.03	0.02

В Таблице 9 приведены текстурные характеристики и содержание молибдена по данным РФЛА и СЭМ-ЭДА, а также концентрация кислотных центров. Из анализа результатов видно, что имеет место обратная зависимость между изменением площади

поверхности и объема пор и количеством активной фазы. При сопоставлении данных по общему содержанию Мо (РФЛА) и его концентрации во внешнем слое (СЭМ-ЭДА) можно судить о равномерном распределении ионных производных внутри и на поверхности образцов. Отклонение наблюдали для системы [EMMIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>: расхождение в данных СЭМ и РФЛА свидетельствует о том, что активный компонент расположен исключительно на внешней поверхности носителя.

**Таблица 9.** Текстульные характеристики, состав и кислотность катализаторов.

Образец	S <sub>ВЕТ</sub> (м <sup>2</sup> /г)	D <sub>p</sub> (нм)	V <sub>p</sub> (см <sup>3</sup> /г)	Мо (масс.%, РФЛА)	Мо (масс.%, СЭМ)	А (мкмоль/г)	
						БКЦ*	ЛКЦ*
Perlkat	430	10.0	0.95	–	–	–	–
[EMMIm] <sub>3</sub> PMo/SiO <sub>2</sub>	401	8.0	0.85	2.4	17.4	4	7
[HexMMIm] <sub>3</sub> PMo/SiO <sub>2</sub>	304	8.5	0.69	3.3	1.7	3	4
[HexEIm] <sub>3</sub> PMo/SiO <sub>2</sub>	330	8.6	0.72	2.8	2.1	9	6
[HSO <sub>3</sub> -BEIm] <sub>3</sub> PMo/SiO <sub>2</sub>	276	9.1	0.62	5.0	7.5	88	13

\* – концентрацию БКЦ определяли по интенсивности полосы адсорбированного пиридина при 1550 см<sup>-1</sup>, ЛКЦ – 1450 см<sup>-1</sup>.

С другой стороны, наименьшее содержание Мо в поверхностном слое наблюдали у образцов [HexMMIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub> и [HexEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, в которых присутствует гексильный заместитель в катионной части. Длина алкильных фрагментов кольца оказывает влияние на растворимость ионного производного в органической фазе и, как следствие, улучшает или снижает равномерность распределения и в объеме, и на поверхности. Действительно, в ходе суспензионной пропитки силикагеля в ацетонитриле наблюдали, что лучше диспергировались производные, содержащие ион имидазолия с гексильным заместителем, соединение [EMMIm]<sub>3</sub>PMo выпадало в осадок даже при интенсивном перемешивании. В результате крупные частицы этой соли не проникали в поры силикагеля, а концентрировались исключительно на его внешней поверхности. Наибольшую концентрацию молибдена в объеме образца удалось получить для [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, поскольку эта соль хорошо растворима в воде и процесс нанесения проходил более равномерно.

Анализ концентрации брэнстедовских кислотных центров методом адсорбции пиридина по интенсивности соответствующей характеристической полосы показал, что наибольшее их количество зафиксировано в образце с сульфогруппой – [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, а также в системе [HexEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, что не коррелирует с

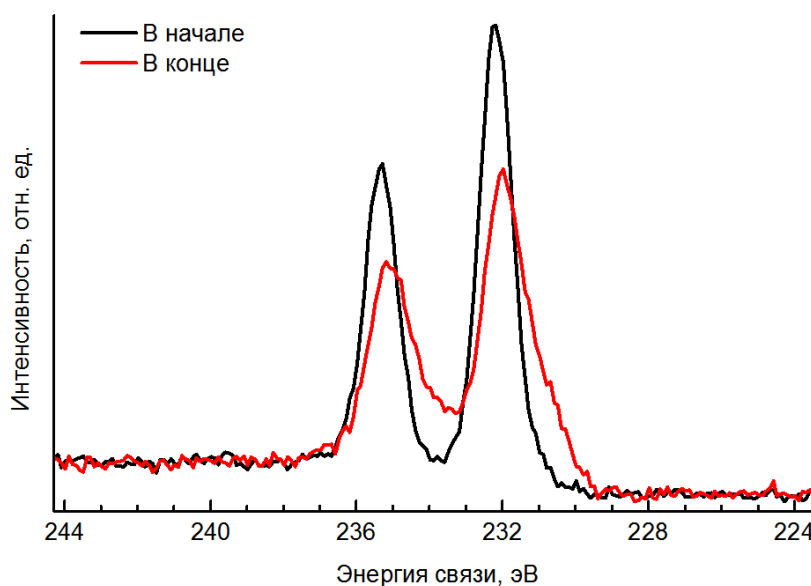
количеством гетерополикислоты. Очевидно, вклад в брэнстедовскую кислотность для данных композиций вносят атомы водорода сульфогруппы и имидазольного кольца.

В Таблице 10 представлены результаты разложения спектров РФЭС полученных образцов. В Mo3d РФЭС-спектре наблюдали состояние с энергией связи компоненты Mo3d<sub>5/2</sub> равной 232.9 эВ, что соответствует атомам молибдена в степени окисления +6, и состояние с энергией связи компоненты Mo3d<sub>5/2</sub> равной 231.8 эВ, которое, в свою очередь, относится к Mo<sup>+5</sup> [213], и скорее всего, появляется из-за частичного восстановления молибдена в условиях проведения анализа.

**Таблица 10.** Концентрации элементов на поверхности катализаторов по данным РФЭС.

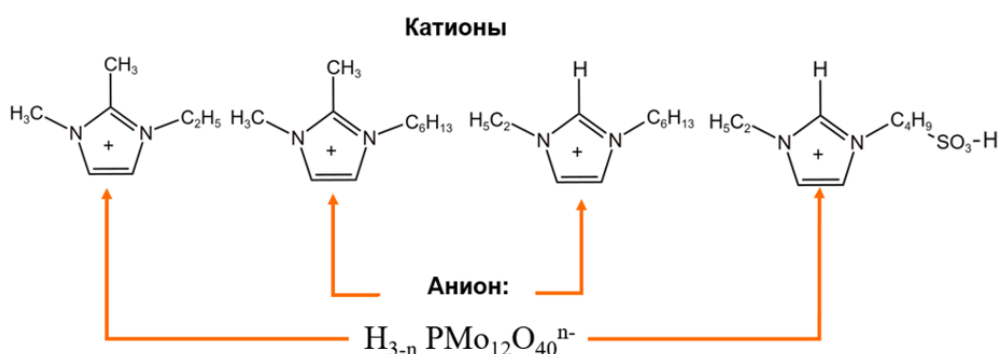
Спектр	Содержание элемента, ат. %			
	[EMMIm] <sub>3</sub> PMo /SiO <sub>2</sub>	[HexMMIm] <sub>3</sub> PMo /SiO <sub>2</sub>	[HexEIm] <sub>3</sub> PMo/SiO <sub>2</sub>	[HSO <sub>3</sub> -BEIm] <sub>3</sub> PMo /SiO <sub>2</sub>
O1s	59.86	61.16	64.01	69.01
N1s	0.99	0.26	0.29	0.52
Si2p	26.97	29.44	28.55	25.24
P2p <sub>3/2</sub>	0.23	0.07	0.06	0.12
Mo3d <sub>5/2</sub>	2.17	0.43	0.41	0.77
C1s	9.78	6.78	6.68	4.11
S2p <sub>3/2</sub>	–	–	–	0.23
P:N:Mo	1:4:9	1:4:6	1:5:7	1:4:7

Еще одним косвенным маркером, подтверждающим частичное восстановление образца под влиянием рентгеновского излучения, является изменение им цвета в области воздействия пучка и различие в Mo3d РФЭС спектрах, которые были получены при малом времени накопления в конце и на старте эксперимента (Рисунок 60).



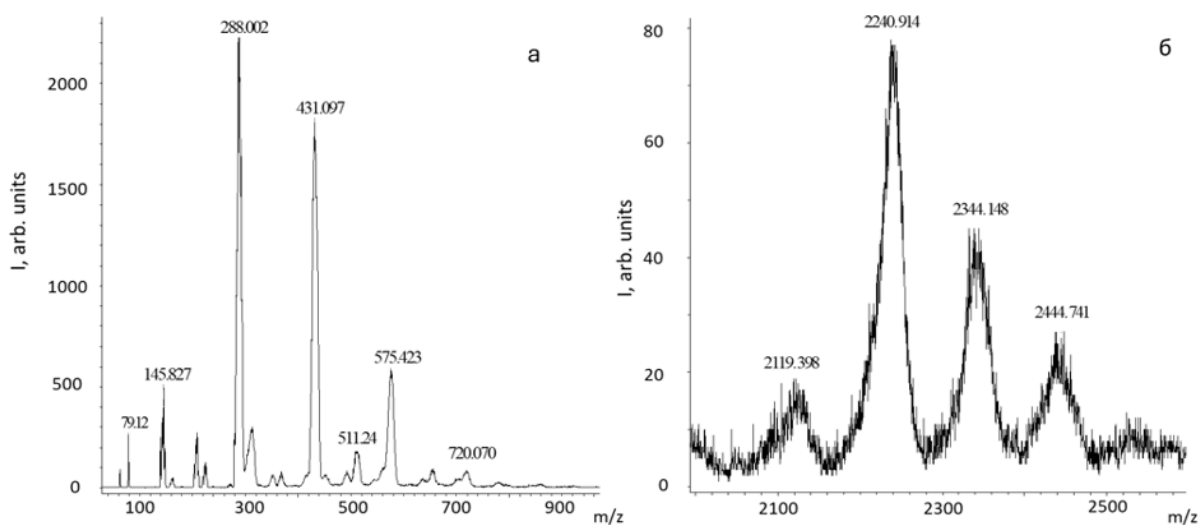
**Рисунок 60.** Br3d и Mo4s РФЭС спектры исследованного образца [HexEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>

Как видно из Таблицы 5 (нижняя строка), атомное соотношение Mo:P, наиболее близкое к теоретическому (12:1), – в образце [EMMIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, что подтверждает данные о сохранении структуры иммобилизованного аниона на поверхности носителя. Напротив, у образцов с гексил- и бутилимидазолием это соотношение колеблется в диапазоне 7–6:1, что значительно меньше теоретического и свидетельствует о заметной деструкции ГПА. Из атомного соотношения фосфора к азоту видно, что во всех композициях в процессе синтеза в гетерополиоксилате замещаются лишь два протона из трех, то есть в формуле из Рисунка 61: H<sub>(3-n)</sub>(PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>n-</sup> – n = 2.



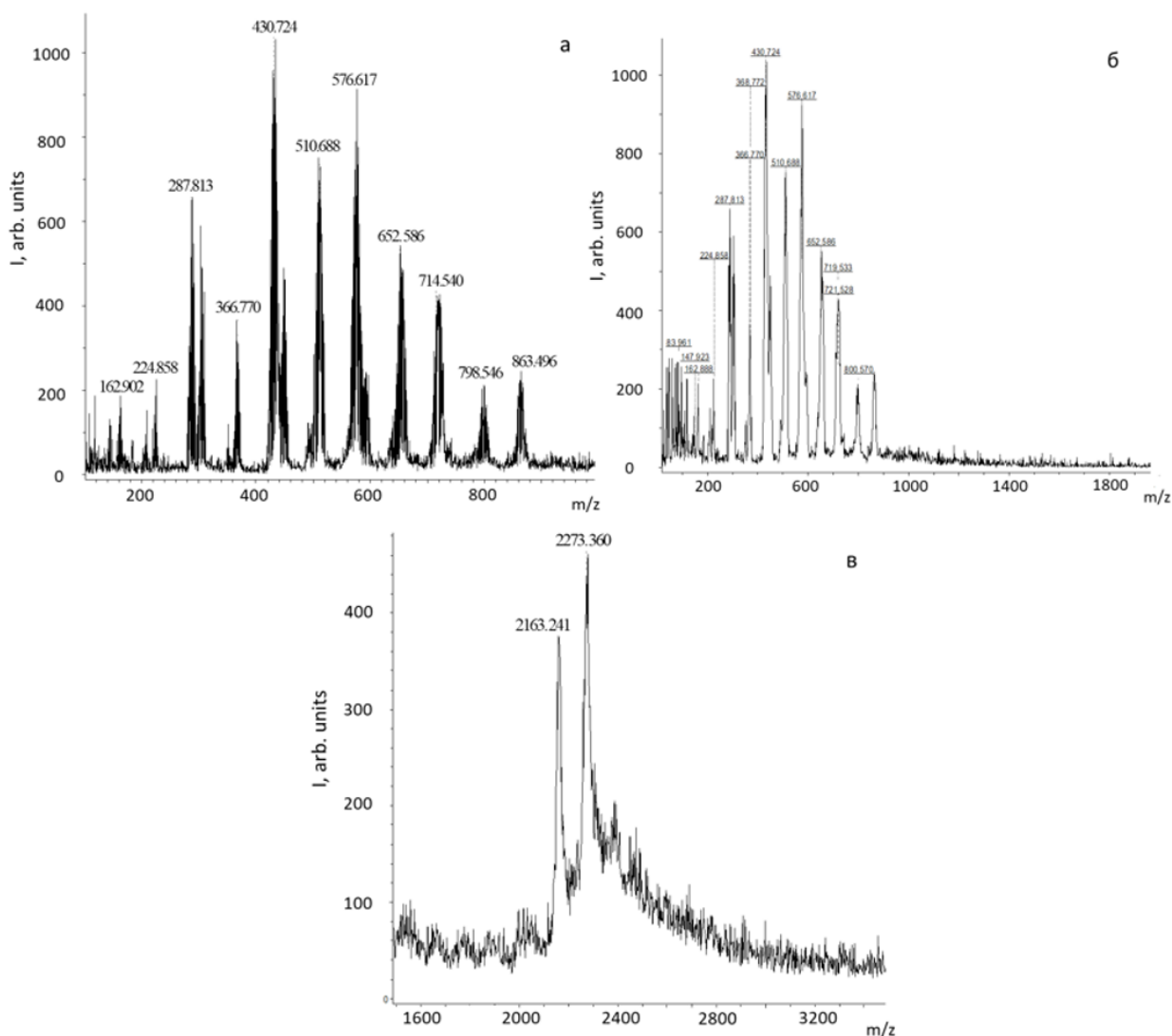
**Рисунок 61.** Системы на основе фосфоромолибдатов имидазолия.

Данные РФЭС подтверждают ранее сделанный вывод о неравномерном распределении металла в системе [EMMIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>: по соотношению Mo:Si, определенному с помощью РФЭС, которое более чем в 5 раз превышает аналогичное для прочих катализаторов, можно заключить, что активная фаза в данном образце располагается преимущественно на внешней поверхности гранул носителя.



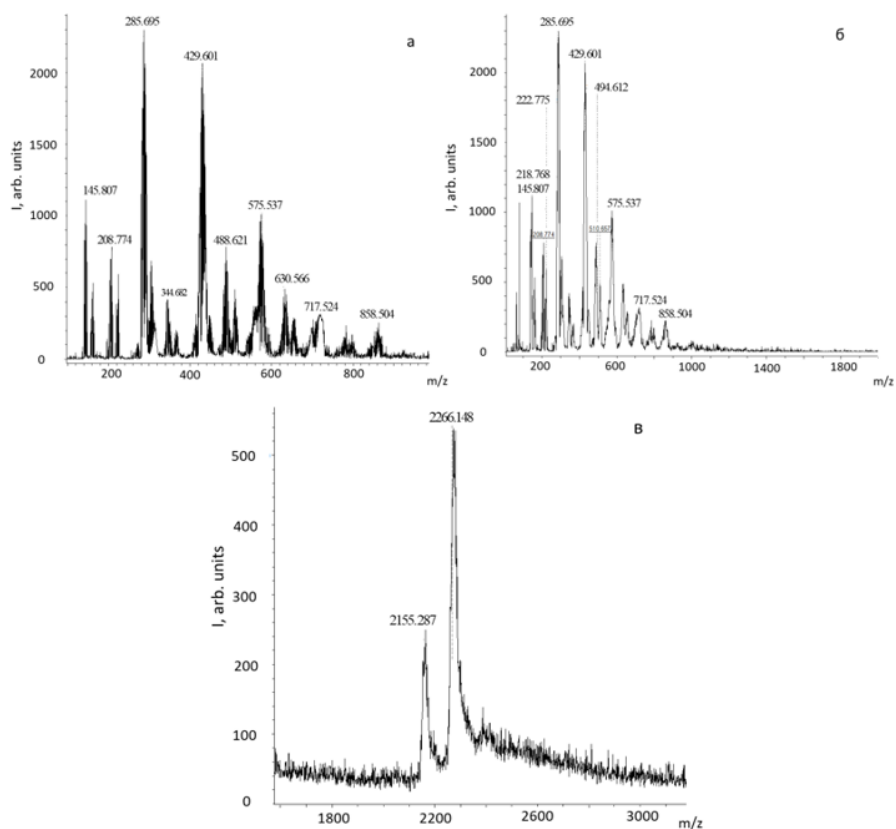
**Рисунок 62.** Масс-спектры H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> в режиме регистрации отрицательных ионов в диапазоне (а) до 1000, (б) 2000–2600 Да.

Результаты исследования образцов с разными катионами методом ХМС в технике ПАЛДИ согласуются с данными РФЭС и подтверждают вывод о частичной деструкции ГПА. На Рисунках 62-65 представлены масс-спектры полученных систем  $[EMMIm]_3PMo/SiO_2$ ,  $[HexMMIm]_3PMo/SiO_2$ ,  $[HexEIm]_3PMo/SiO_2$  в режиме регистрации отрицательных ионов, а также спектр образца ФМК, нанесенной на поверхность силикагеля ( $H_3PMo/SiO_2$ ) из раствора хлорбензола.

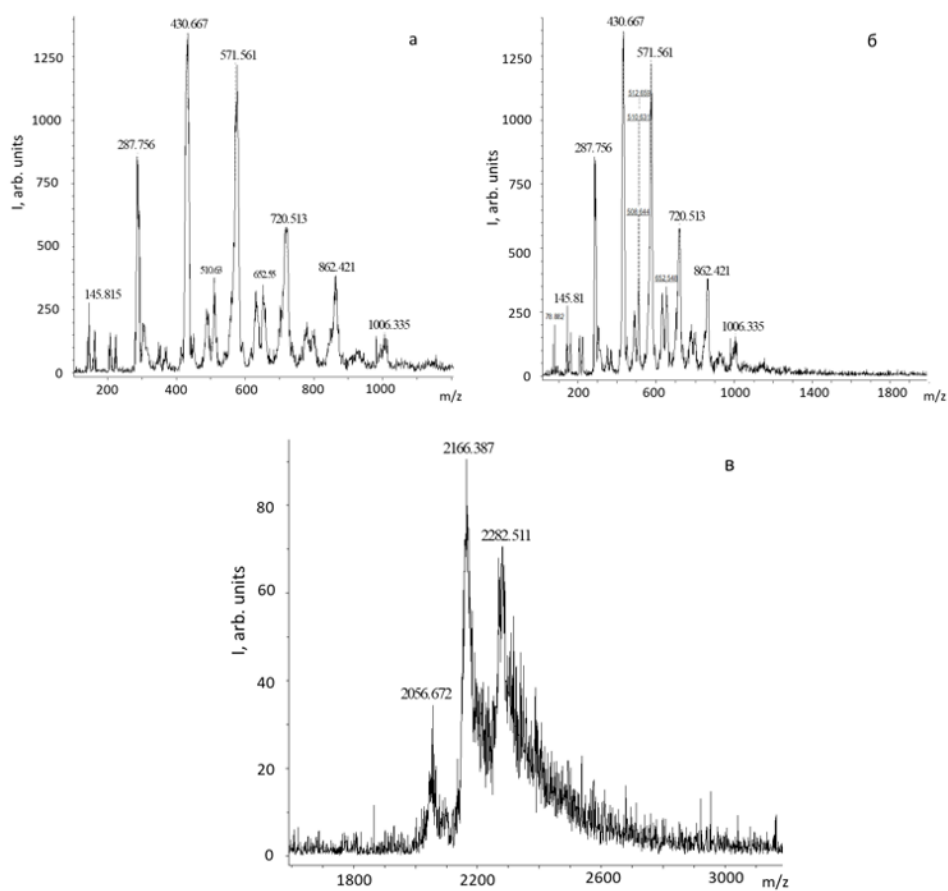


**Рисунок 63.** Масс-спектр  $[EMMIm]_3PMo/SiO_2$  в режиме регистрации отрицательных ионов диапазоне значений  $m/z$  100–1000 (а), до 2000 (б) и 1500–3500 Да (в).

Помимо большого количества сигналов, относящихся к ГПК и ее производным (Таблица 6), зафиксированы органические фрагменты молекул в режиме регистрации положительных ионов.  $[EMMIm]_3PMo/SiO_2$  – 125 Да, относящийся к частице  $C_7H_{13}N_2^+$  (1,2-диметил-3-этилимидазолию),  $[HexMMIm]_3PMo/SiO_2$  – 182 Да, частица  $C_{11}H_{21}N_2^+$  (1,2-диметил-3-гексилимидазолий),  $[HexEIm]_3PMo/SiO_2$  – 181 Да,  $C_{11}H_{21}N_2^+$  (1-этил-3-гексилимидазолий).



**Рисунок 64.** Масс-спектр катализатора  $[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo}/\text{SiO}_2$  (а) – в диапазоне значений  $m/z$  100–1000, (б) до 2000, (в) – 1600–3200 Да.



**Рисунок 65.** Масс-спектр катализатора  $[\text{HexEMIm}]_3\text{PMo}/\text{SiO}_2$  (а) – в диапазоне значений  $m/z$  100–1200, (б) до 2000, (в) – 1600–3200 Да.

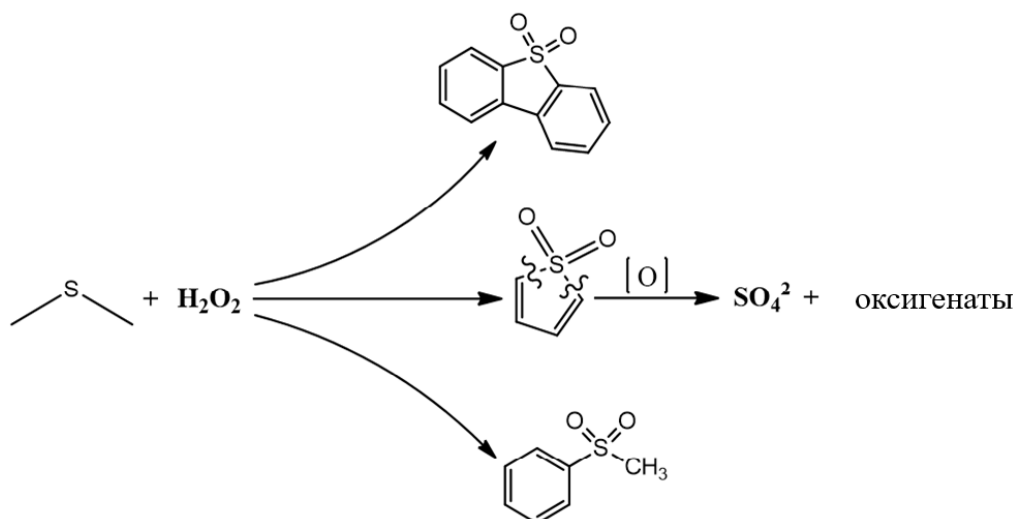
**Таблица 11.** Результаты масс-спектрометрического анализа образцов в режиме регистрации отрицательных ионов.

Максимальное значение пика, m/z	Предполагаемая брутто-формула
144	$\text{MoO}_3^-$
163	$\text{MoO}_3 \cdot \text{OH}^-$
209	$\text{PMoO}_3^-$
224	$\text{HPO}_3 \cdot \text{MoO}_3^-$
288	$(\text{MoO}_3)_2^-$
304	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{OH}^-$
345	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^-$
366	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_2^-$
432	$(\text{MoO}_3)_3^-$
449	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{OH}^-$
489	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
512	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_3^-$
576	$(\text{MoO}_3)_4^-$
634	$(\text{MoO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
654	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_4^-$
720	$(\text{MoO}_3)_5^-$
863	$(\text{MoO}_3)_6^-$
1006	$(\text{MoO}_3)_7^-$
2052	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^-$
2163	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-$
2272	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_3^-$
2282	$(\text{MoO}_3)_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}^-$

Из анализа Таблицы 11 видно, что большинство сигналов в масс-спектрах относятся к ионным кластерам двух типов:  $(\text{MoO}_3)_n$  и  $\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_n$ , а также ионам с массами большими, чем у молекулярного иона и имеющим состав  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_n$ . Необходимо учитывать, что гетерополикислоты в условиях ХМС анализа подвергаются деструкции, поэтому вывод об устойчивости систем с имидазолом нужно делать на основе сравнения спектров катализаторов со спектрами чистой ФМК на поверхности [228].

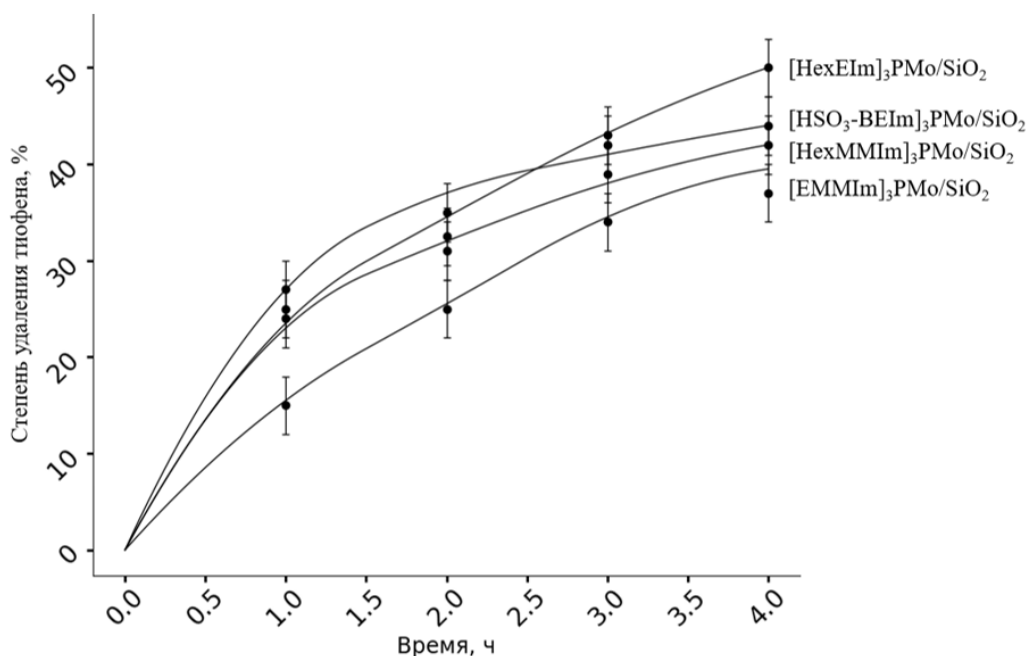
### 3.1.2 Каталитические свойства гетерогенных композиций с разными катионами

Поскольку тиофен является наиболее трудноокисляемым сернистым субстратом, он был выбран в качестве тестовой молекулы наряду с ДБТ и МФС – типичных серосодержащих компонентов моторного топлива. Другой его особенностью является состав продуктов окисления. Сульфоксид и сульфон тиофена – соединения неустойчивые, поэтому конечным продуктом окисления, как известно из литературы [153, 214], является серная кислота. Для ДБТ и МФС в хроматограмме фиксировали образование соответствующих сульфоксидов на начальной стадии и сульфонов – в конце реакции (Рисунок 66).



**Рисунок 66.** Схема реакций пероксидного окисления различных сернистых субстратов.

На Рисунке 67 представлены результаты экспериментов по удалению тиофена полученными композициями от времени. Этот термин (степень удаления) представляется более корректным, чем конверсия, поскольку вклад в процесс вносит еще и адсорбция. Как будет показано ниже, она не превышает 8%. Из анализа зависимостей установлено, что наилучший результат за 4 часа реакции достигается с применением катализатора [HexEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>.

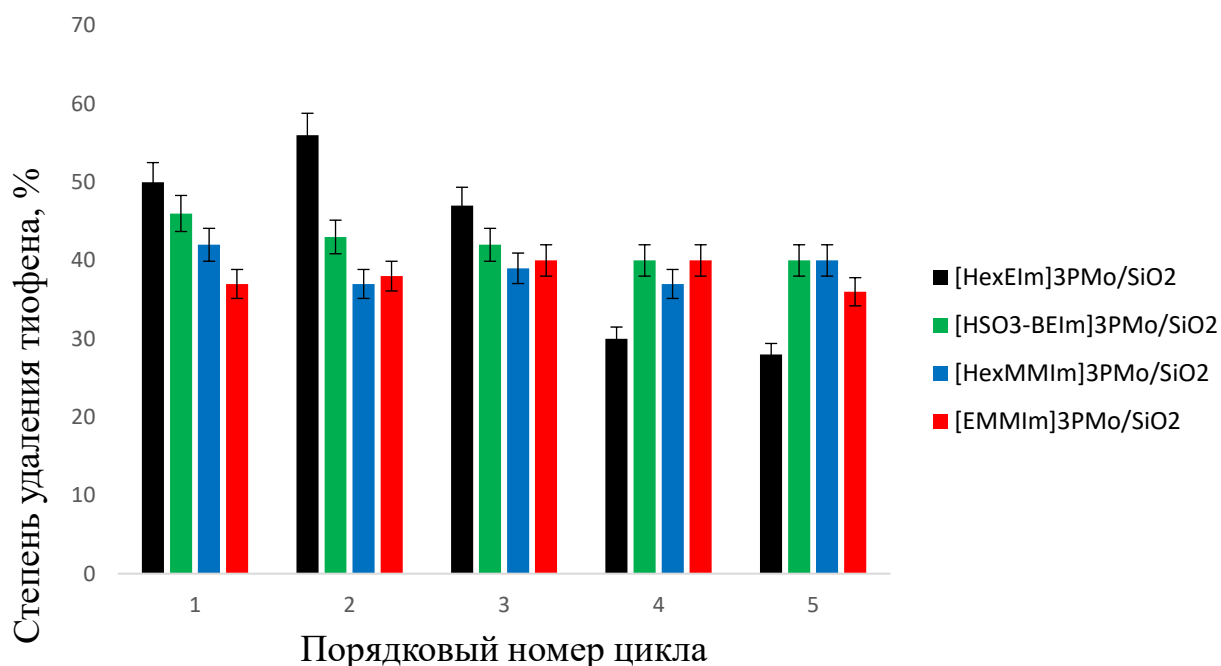


**Рисунок 67.** Степень удаления тиофена от времени на системах с разными катионами.

Несмотря на то, что на начальной стадии система с бетаином работает эффективнее [HexEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, в дальнейшем на кинетической кривой наблюдается заметное торможение, которое может быть обусловлено конкурирующей реакцией разложения перекиси в присутствии переходных металлов, таких как молибден, которого (Таблица 5)

больше в катализаторе  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  [215]. По этой причине побочная реакция на катализаторе с высоким содержанием Мо протекает быстрее, что приводит к нецелевому расходованию пероксида водорода и торможению основного процесса. Этот вывод подтверждают степени удаления субстрата, полученные для других композиций –  $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  и  $[\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ , где отсутствует явное торможение за 4 часа, так как количество металла в этих образцах минимально (не больше 3 масс. %).

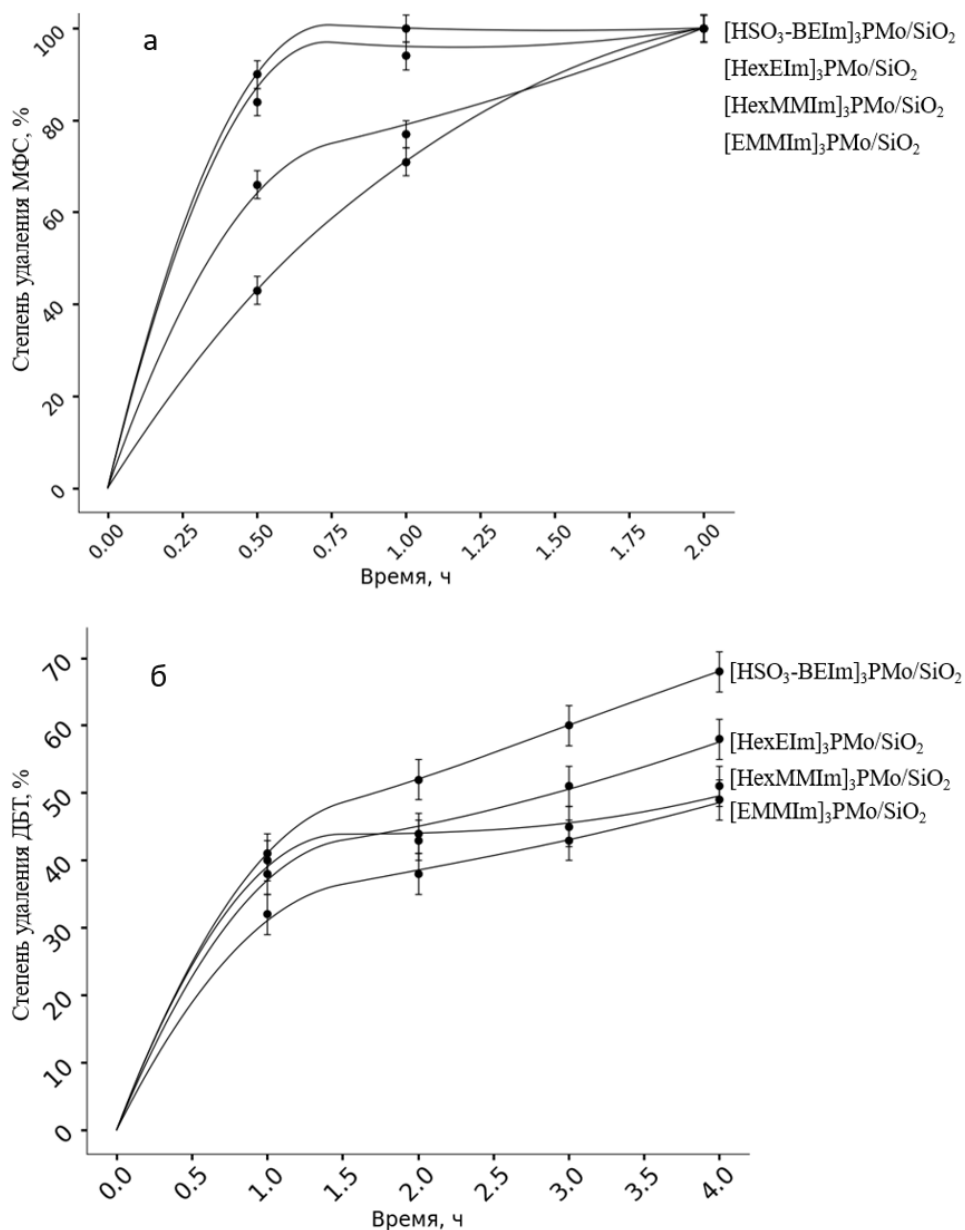
Интересными являются результаты испытаний образцов на устойчивость в пяти последовательных циклах окисления, где наиболее стабильными оказались  $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  и  $[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  (Рисунок 68).



**Рисунок 68.** Степень удаления тиофена в пяти последовательных циклах окисления на катализаторах с разными катионами.

Для  $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  такое поведение можно объяснить исключительно низкой растворимостью исходного ионного производного и в полярной, и в неполярной среде, что хоть и привело к нарушению равномерности распределения активного компонента на поверхности и в объеме, но значительно затруднило вымывание в ходе окислительной реакции. Интересно, что наиболее заметным является снижение активности от цикла к циклу для катализаторов с наибольшим количеством БКЦ (Таблица 5). Возможно, в ходе испытаний эти центры подвергаются необратимым превращениям, например, они могут блокироваться продуктами реакции или непрореагировавшим субстратом.

На Рисунке 69 представлены зависимости степени удаления от времени метилфенилсульфида и дибензотиофена. Порядок активности катализаторов в этих реакциях аналогичен тому, который наблюдали для тиофена.

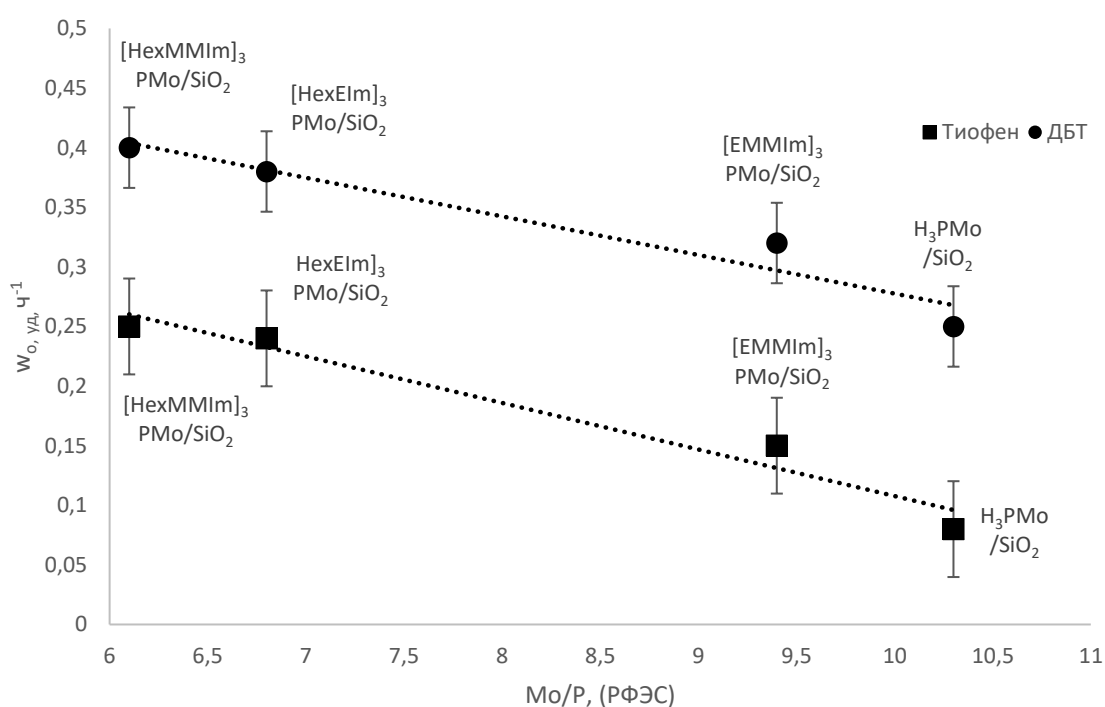


**Рисунок 69.** Степень удаления метилфенилсульфида (а), дибензотиофена (б) от времени на катализаторах с разными катионами.

Из данных в работе [216] следует, что окисление различных субстратов на ГПК связано с образованием перкосокомплексов, а наиболее благоприятные условия их возникновения наступают в результате частичной деструкции гетерополианиона, что объясняет низкую активность катализатора [EMMIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, где имеет место самое близкое к теоретическому атомное соотношение Mo:P, то есть наблюдаются условия, когда анионы практически не разрушаются. Для более наглядной иллюстрации этой

закономерности можно проанализировать зависимость начальной скорости удаления серы к концентрации ( $W_{уд.}$ ) от указанного соотношения. Такое сравнение корректно, поскольку из литературы известно, что пероксидное окисление соединений серы в неполярных средах на гетерогенных катализаторах можно описать в рамках реакции первого порядка по субстрату [217].

Как видно из Рисунка 70, для систем, содержащих катионы имидазолия одной природы, наблюдается обратная линейная корреляция между соотношением Mo:P, рассчитанное из данных РФЭС (в пределах от 6 до 12), и скоростью окисления производных серы: наиболее активны катализаторы большей степенью деструкции ГПК.



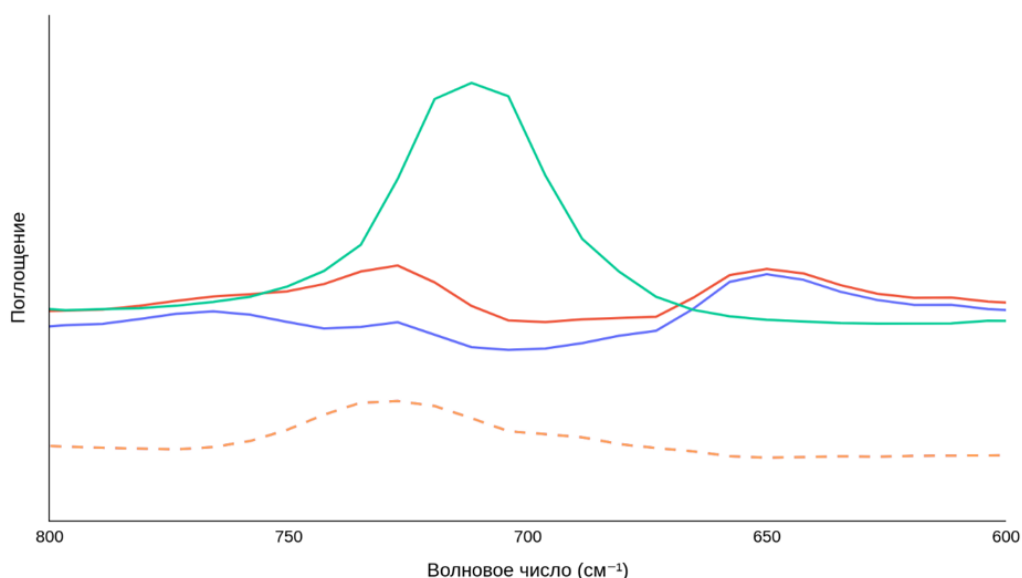
**Рисунок 70.** Влияние атомного соотношения Mo/P по данным РФЭС на скорость десульфуризации катализаторами с разными катионами.

Для некоторых гетерополикислот, например вольфрамовой, даже известны способы выделения продуктов частичного разложения ГПК в форме пероксокомплексов с использованием HCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (комплексы Вентурелло), где соляная кислота выступает инициатором их разрушения [218]. Для ФМК такие соединения менее стабильны и, хотя они образуются в ходе реакции, о чем свидетельствуют данные ПАЛДИ, выделить их в самостоятельном виде не представляется возможным.

Результаты для системы на основе бетаина отклоняются от зависимости на Рисунке 70: соотношение молибдена к фосфору близко к 7 (как у катализатора [HexEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>), но активность выше, по всей видимости, из-за вклада большей

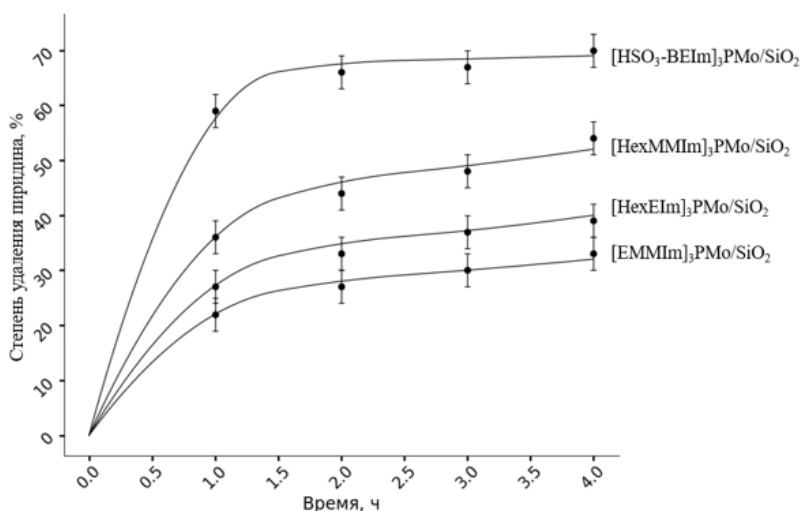
концентрации кислотных центров, а из литературы известно, что окисление сернистых производных в гомогенных или двухфазных системах ускоряется при введении кислоты в реакционную среду [219, 220]. Поэтому, помимо гетерополианиона, важную роль в реакциях окисления сернистых соединений играет и брэнстедовский кислотный центр. Для установления характера этого влияния нужно учесть, что в катализаторах  $[\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  и особенно  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  БКЦ есть как в катионе, так и в анионе, а в  $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  и  $[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  содержатся только в анионном фрагменте. На основании полученного ряда активности в реакциях окисления серных субстратов:  $[\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ , можно заключить, что значения брэнстедовской кислотности (Таблица 4) коррелируют с активностью каталитических систем.

Мы полагаем, что иммобилизованный на поверхности катион имидазолия с кислым центром способствует связыванию субстрата вследствие взаимодействия протона с ароматическим кольцом или атомом серы. Для проверки этого предположения использовали метод ИК-спектроскопии: регистрировали спектры тиофена, ионного производного бетаина с серной кислотой и продукта их взаимодействия в диапазоне 800–600  $\text{см}^{-1}$  (Рисунок 71). Применение производного с ФМК в данном случае нецелесообразно поскольку указанный участок спектра закрыт полосами поглощения гетерополианиона (Рисунок 32). Видно, что разностный спектр представляет собой суперпозицию двух полос – в области 730 и 715  $\text{см}^{-1}$ . Согласно литературным данным, поглощение при 713  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным C–C–N колебаниям связей в тиофеновом кольце [196]. Появление же дополнительной полосы 732  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует об искажении планарной структуры тиофена за счет взаимодействия между ароматическим кольцом и брэнстедовским центром в катионе или анионе ионного производного [196]. В присутствии соединения ФМК синергический эффект этого искажения с функцией каталитического окисления гетерополианиона делает активацию субстрата более эффективной. В результате образовавшиеся пероксокомплексы в процессе взаимодействия пероксида и гетерополианиона вступают в каталитическую реакцию с молекулами сернистого соединения, имеющими искаженную ароматическую структуру. Эта двойная активация способствует значительному ускорению процесса окисления.



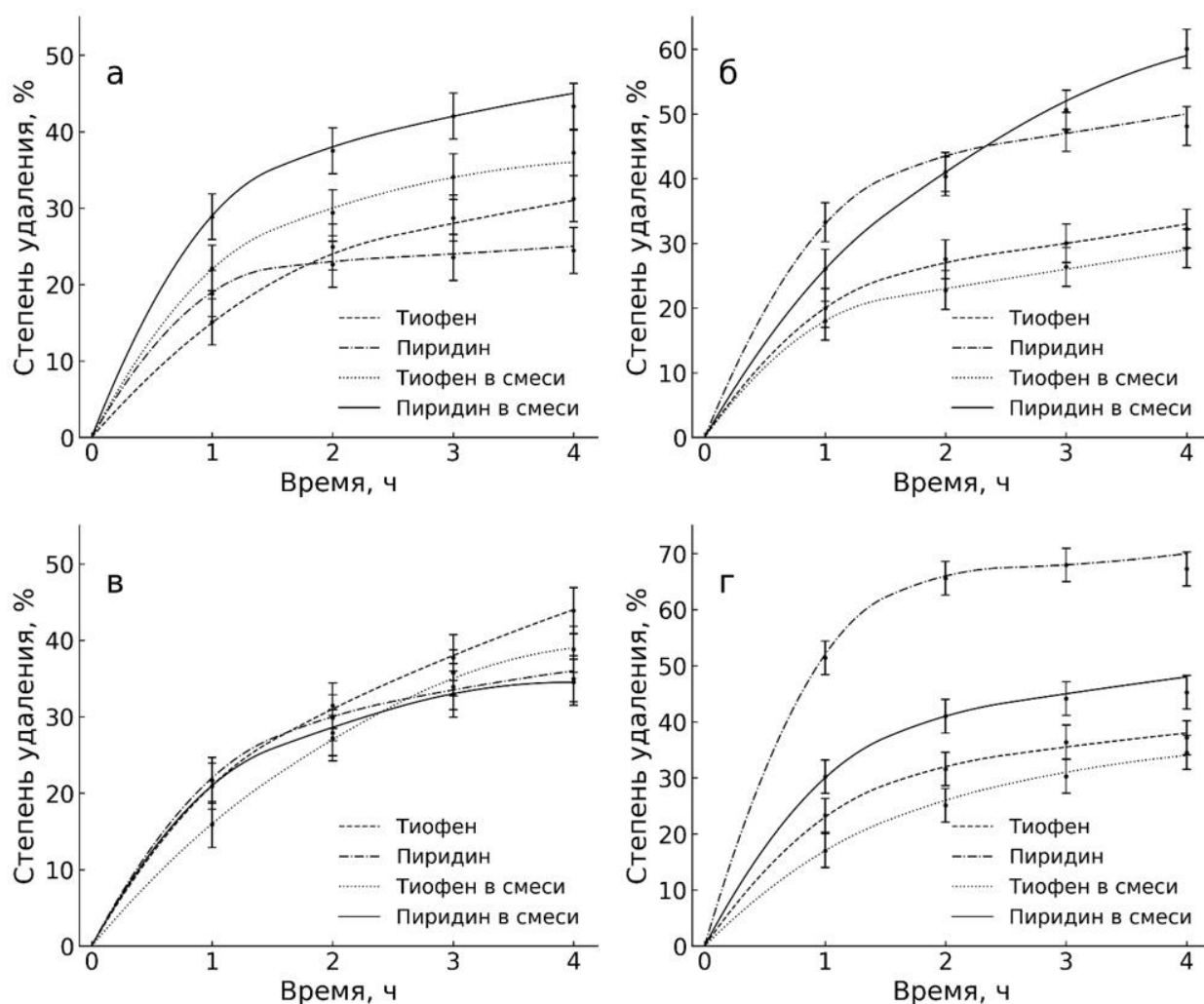
**Рисунок 71.** ИК–спектры: (зеленый) – тиофен, (синий) – ионное производное  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]$ , (красный) – смесь тиофена с ионным производным, (оранжевый (пунктирный)– разностный между спектрами смеси и ионного производного.

На Рисунке 72 представлены данные по окислению азотсодержащего субстрата – пиридина – довольно сильного органического основания. Видно, что порядок активности катализаторов отличается от серосодержащих соединений:  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ , то есть определяющую роль играет не кислотность, а общая концентрация металла в каталитической системе. Возможно, молекулы пиридина уже в начале реакции блокируют БЦК из-за своей основности, поэтому кислые центры не вносят заметного вклада в его конверсию.



**Рисунок 72.** Степень удаления пиридина от времени на катализаторах с разными катионами.

В реальных нефтяных продуктах практически повсеместно содержатся одновременно как азотистые, так и сернистые гетероатомные соединения, поэтому с практической точки зрения полезно получить универсальную каталитическую систему, которая может работать со смесями, где есть представители обоих классов субстратов. На Рисунке 73 представлены результаты пероксидного окисления бинарных смесей, в которых одновременно находятся тиофен и пиридин.



**Рисунок 73.** Сравнение степеней удаления в бинарной смеси тиофен-пиридин и в моносубстратах для  $[EMMIm]_3PMo/SiO_2$  (а),  $[HexMMIm]_3PMo/SiO_2$  (б),  $[HexEIm]_3PMo/SiO_2$  (в) и  $[HSO_3-BEIm]_3PMo/SiO_2$  (г).

В случае катализаторов, обладающих повышенной кислотностью – ( $[HexEIm]_3PMo/SiO_2$ ,  $[HSO_3-BEIm]_3PMo/SiO_2$ ), было отмечено снижение степени удаления тиофена и пиридина, если сравнивать с моносубстратными растворами (содержат только один реагент). Этот эффект можно объяснить частичной блокировкой БКЦ в катализаторах, что приводит к ухудшению их эффективности в случае одновременного окисления обоих субстратов.

Для систем с низкой кислотностью имеет место более сложная зависимость. У  $[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  практически отсутствует взаимное влияние субстратов, а вот в  $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  наблюдается возрастание активности катализаторов для обоих субстратов в их смеси по сравнению с растворами, содержащими один реагент. Это можно объяснить частичной деструкцией гетерополианиона в процессе взаимодействия с сильным основанием, которым выступает пиридин, в результате чего образуются более активные частицы с низким соотношением Mo:P, тем самым в ходе окислительного процесса катализатор разрабатывается.

Таким образом, были получены и проанализированы каталитические системы, в основе которых лежат ионные производные, состоящие из имидазольных ионных жидкостей с разными структурами катиона, где варьируется кислотность и геометрия углеводородных заместителей и фосфоромолибденовой кислоты. В результате анализа активности композиций в реакциях окисления не только серо- и азотсодержащих соединений, но и их смесей установили, что строение катионной части оказывает прямое влияние на стабильность всей системы, так как, если активный компонент плохо диспергируется в различных растворителях или водной фазе ( $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo}$ ), это приводит к стабилизации ГПА из-за низкой диффузии в объеме ионной жидкости. При рассмотрении размера алкильного заместителя видно, что с его ростом повышается растворимость ионных производных, данный эффект благоприятно сказывается на иммобилизации и приводит к равномерному распределению активной фазы на силикагеле с одновременной частичной деструкцией гетерополианионов, которая в результате увеличивает активность всей системы в пероксидном окислении. Важную роль играет также концентрация брэнстедовских кислотных центров в случае удаления сернистых соединений, а именно с ее ростом можно достичь более глубокой переработки, однако на удаление пиридина этот фактор не влияет, большее значение имеет концентрация металла в катализаторе.

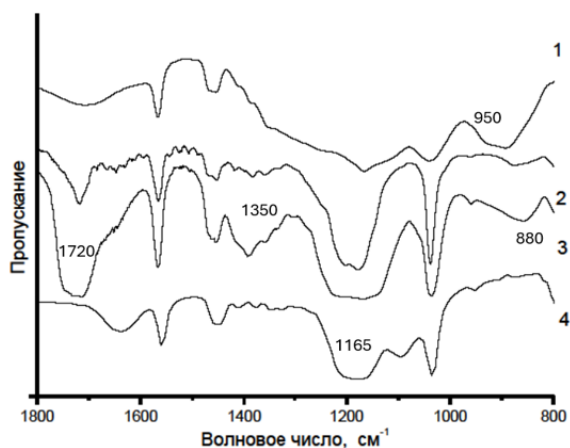
## 3.2 Катализаторы на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и различных анионов

Результаты, представленные в этом разделе отражены в работе [221]<sup>1</sup>.

### 3.2.1 Состав и физико-химические характеристики ионных жидкостей и гетерогенных катализаторов на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и различных анионов

Образцы индивидуальных ИЖ на основе на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и серной, муравьиной и уксусной кислот представляли собой вязкие бесцветные жидкости. При анализе методом ИК-спектроскопии в частотном отрезке 3200–2800 см<sup>-1</sup> для всех ИЖ регистрировали полосы С–Н валентных колебаний алкильных заместителей и ароматическом гетероцикле.

На Рисунке 74 представлены экспериментальные ИК-спектры исходного бетаина и продуктов его взаимодействия с безметалльными кислотами в диапазоне 1800–800 см<sup>-1</sup>. В случае производных с органическими кислотами при 1720 см<sup>-1</sup> наблюдается поглощение, относящееся к валентным колебаниям карбонильной группы. Интенсивная полоса, которая зафиксирована во всех образцах и в исходном бетаине в области 1600–1500 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям в имидазольном кольце.



**Рисунок 74.** Спектры производных [HSO<sub>3</sub>–BEIm][HSO<sub>4</sub>] (1), [HSO<sub>3</sub>–BEIm][CH<sub>3</sub>COO] (2), [HSO<sub>3</sub>–BEIm][HCOO] (3) кислот в сравнении с бетаином (4).

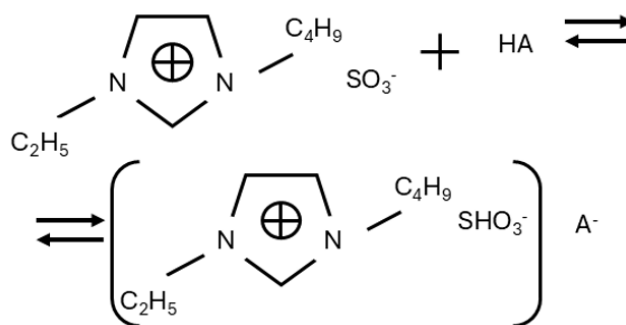
<sup>1</sup>При написании данного раздела работы использованы следующие, выполненные автором в соавторстве, публикации, в которых согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

**Горбунов В.С.**, Брызжин А.А., Попов А.Г., Тарханова И.Г. Имобилизованные кис-лотные катализаторы в окислении серосодержащих соединений пероксидом водоро-да // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 6.– С.858–868. 0.75 п.л. Вклад автора 70%. EDN: JGTWEN. Импакт-фактор 1.3 (РИНЦ)

**Gorbunov V.S.**, Bryzhin A.A., Popov A.G., Tarkhanova I.G. Immobilized Acid Catalysts in the Oxidation of Sulfur-Containing Compounds with Hydrogen Peroxide // Re-troleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61, № 11.– pp.1260–1269. 0.75 п.л. / Вклад автора 70%. EDN: ORHCFM. Импакт-фактор 1.1 (JIF)

В частотном диапазоне 1173–1165 см<sup>-1</sup> зафиксированы поглощения, которые можно определить как С–С и С–N деформационные колебания в гетероциклах, так и как валентные колебания S–O и S=O сульфогруппы (1160–1170 и 1350–1380 см<sup>-1</sup>). Основным маркером, указывающим на формирование ИЖ в результате протонирования сульфогруппы в бетаине, является появление полосы поглощения при 880 см<sup>-1</sup>, относящейся к колебаниям связи S–OH группы SO<sub>3</sub>H в сульфокислотах [222]. Закономерно, что она обладает наибольшей интенсивностью в сернокислотном производном ([HSO<sub>3</sub>–BEIm][HSO<sub>4</sub>]), а в случае реакции с органическими кислотами фиксируется как часть широкой полосы в области 820–890 см<sup>-1</sup> из-за перекрывания с полосой поглощения деформационных колебаний карбоксильной группы как в протонированной, так и в депротонированной форме [223].

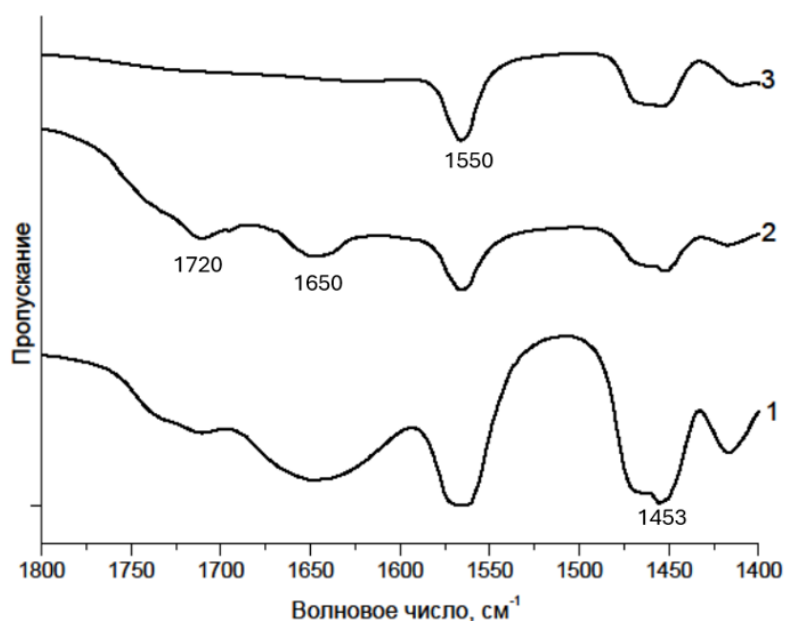
В спектре сернокислотного образца следует также отметить достаточно широкую полосу поглощения при 900–950 см<sup>-1</sup>, которая соответствует валентным колебаниям сульфат- и гидросульфат анионов в кислотном остатке [224]. Таким образом, можно представить схему реакции образования ИЖ (Рисунок 75).



**Рисунок 75.** Схема синтеза производных сульфобетаина с разными кислотами

Известно, что реакция обратима, однако, для серной кислоты равновесие смещено в сторону образования продуктов, так как ее константа диссоциации (рK<sub>a</sub>) значительно меньше аналогичной в протонированной сульфогруппы бетаина имидазольного производного [225, 226]. Согласно данным указанных работ, рK<sub>a</sub> данных групп у бетаинов с гетероатомными заместителями находится в диапазоне от –2 до 2, при этом рK<sub>a1</sub> (по первой ступени) серной кислоты составляет – 3. У органических кислот – муравьиной и уксусной – константы диссоциации равны 3.75 и 4.75 соответственно [230]. Таким образом, для муравьиной ([HSO<sub>3</sub>–BEIm][HCOO]), и особенно уксусной кислот ([HSO<sub>3</sub>–BEIm][CH<sub>3</sub>COO]), равновесие указанной реакции (Рисунок 75) должно смещаться в направлении исходных веществ, изменение относительной интенсивности поглощения при 880 см<sup>-1</sup> (Рисунок 76) подтверждает этот вывод.

После нанесения на силикагель, как следует из анализа данных на Рисунке 76, поверхностный слой в случае производных органических кислот состоит в основном из смесей исходных веществ, а не индивидуальных брэнстедовских ИЖ. В спектрах у широкой полосы в области  $1470\text{--}1440\text{ см}^{-1}$ , которая свидетельствует о наличии колебаний в имидазольном кольце, в системах  $50\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HCOO}]/\text{SiO}_2$ ,  $50\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{CH}_3\text{COO}]/\text{SiO}_2$  появляется дополнительный экстремум при  $1453\text{ см}^{-1}$ , который относится к колебаниям карбонильной группы в карбоксилат-анионе. В условиях анализа, когда необходимо вакуумирование и прогрев образцов при  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , данный максимум исчезает из-за испарения кислот при их разрушении. У сернокислотной системы  $50\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$  дополнительное поглощение при  $1453\text{ см}^{-1}$  отсутствует.

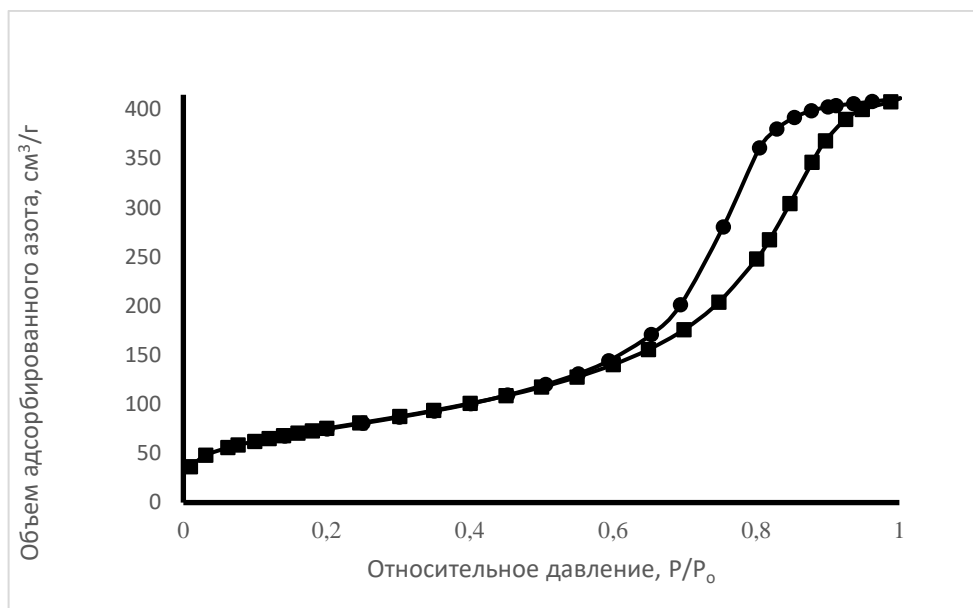


**Рисунок 76.** Спектры катализаторов,  $50\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HCOO}]/\text{SiO}_2$  – 1,  $50\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{CH}_3\text{COO}]/\text{SiO}_2$  – 2,  $50\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$  – 3.

Сильную полосу  $1650\text{ см}^{-1}$  и слабую –  $1720\text{ см}^{-1}$  в спектре образца  $50\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{CH}_3\text{COO}]/\text{SiO}_2$  можно отнести к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$ . Несмотря на то, что в образце на основе муравьиной кислоты данные полосы тоже присутствуют, их интенсивность значительно ниже (в аналогичных условиях съемки), что можно объяснить, частичным испарением  $\text{HCOOH}$  в процессе подготовки пробы. И, закономерно, поглощение при  $1650\text{ см}^{-1}$  и  $1720\text{ см}^{-1}$  отсутствует в сернокислотном образце.

В спектрах нанесенных производных сохраняются полосы в области  $1800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связей в кольце имидазолия. При анализе ИК-спектров каталитических систем с адсорбированным пиридином по положению полосы  $1550\text{ см}^{-1}$  можно сделать вывод о том, что кислотные центры в образцах имеют брэнстедовскую природу.

На Рисунке 77 приведена типичная адсорбционная кривая катализатора 15%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub>, форма которой аналогична кривым остальных образцов. Явное присутствие петли гистерезиса свидетельствует о наличии в композициях мезопор.



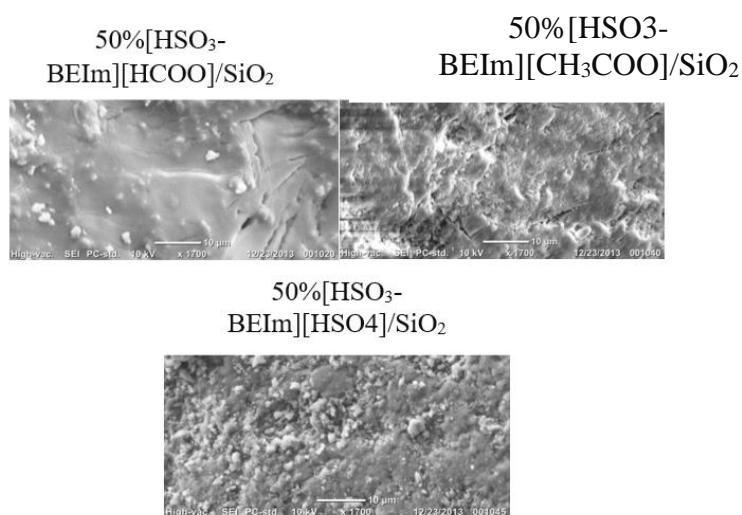
**Рисунок 77.** Кривая (■) – сорбции – (●) – десорбции азота на катализаторе 15%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub>.

В Таблице 12 представлены результаты расчета среднего диаметра и объема пор по методу ВЖН, площадь удельной поверхности считали в приближении BET. Видно, что увеличение количества ИЖ в составе образца приводит к уменьшению площади поверхности, объема и диаметра пор из-за их блокировки по мере заполнения носителя.

**Таблица 12.** Результаты элементного анализа и текстурные характеристики катализаторов.

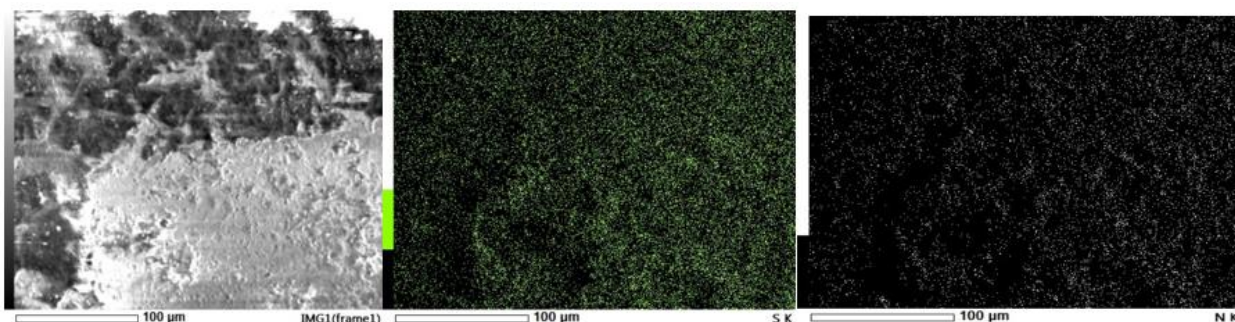
Катализатор	$S_{\text{BET}}$ (м <sup>2</sup> /г)	$D_p$ (нм)	$V_p$ (см <sup>3</sup> /г)	N/S (масс. %)
SiO <sub>2</sub>	300	10	0.75	–
50%[HSO <sub>3</sub> -BEIm][HCOO]/SiO <sub>2</sub>	3	13	0.01	5.8/6.6
15%[HSO <sub>3</sub> -BEIm][HCOO]/SiO <sub>2</sub>	278	8.9	0.62	2.75/3.0
7%[HSO <sub>3</sub> -BEIm][HCOO]/SiO <sub>2</sub>	288	9.3	0.71	0.36/0.32
50%[HSO <sub>3</sub> -BEIm][CH <sub>3</sub> COO]/SiO <sub>2</sub>	11	9	0.05	5.4/6.1
50%[HSO <sub>3</sub> -BEIm][HSO <sub>4</sub> ]/SiO <sub>2</sub>	7	8	0.03	4.3/10.3
15%[HSO <sub>3</sub> -BEIm][HSO <sub>4</sub> ]/SiO <sub>2</sub>	235	9.7	0.60	1.55/5.86
7%[HSO <sub>3</sub> -BEIm][HSO <sub>4</sub> ]/SiO <sub>2</sub>	272	9	0.66	0.36/0.98

Анализ микрофотографий (Рисунок 78) катализаторов с максимальным количеством активной фазы показал, что текстура поверхности плотная и сплошная, что коррелирует с адсорбционными измерениями.



**Рисунок 78.** Микрофотографии СЭМ катализаторов с высоким содержанием активной фазы.

На Рисунке 79 представлены результаты анализа СЭМ-ЭДА катализатора 15%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub> со средним количеством активной фазы на поверхности.

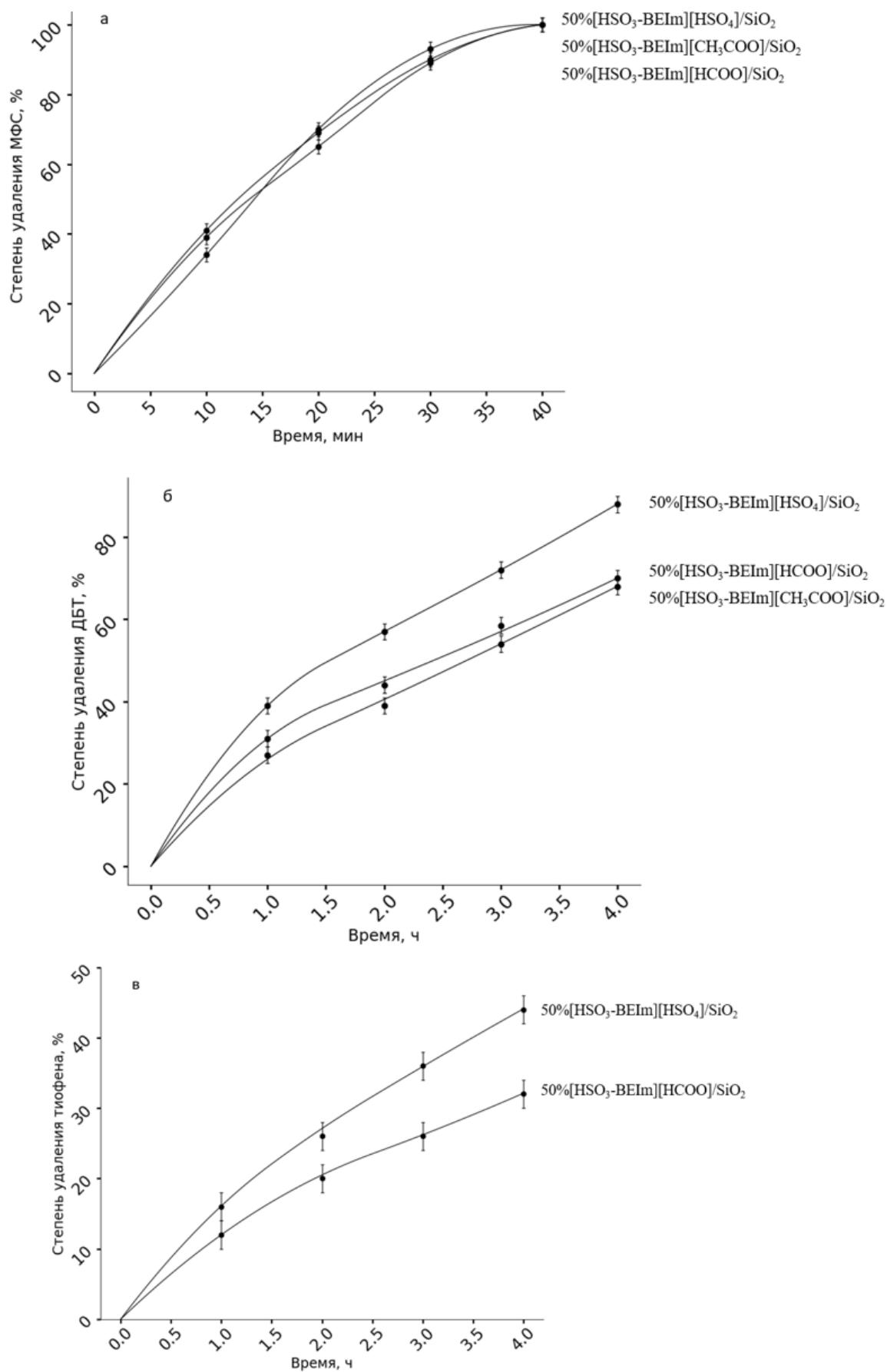


**Рисунок 79.** Микрофотография и распределение серы и азота на поверхности катализатора 15%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub> – по данным СЭМ-ЭДА.

Видно, что и в случае более низкого содержания ионного производного, оно распределено достаточно равномерно, с совпадением областей локации основных элементов (S и N).

### 3.2.2 Каталитические свойства гетерогенных катализаторов на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и различных анионов

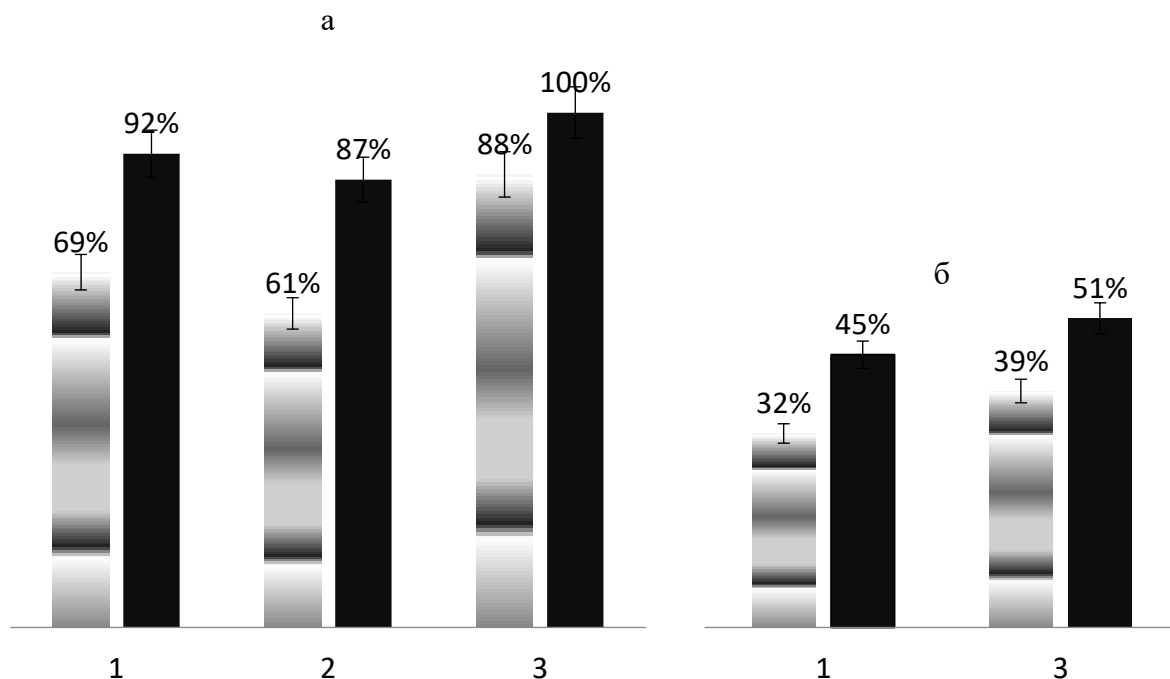
На Рисунке 80 представлены зависимости степеней удаления модельных серосодержащих субстратов от времени на катализаторах с высокой концентрацией активных компонентов.



**Рисунок 80.** Степень удаления МФС (а), ДБТ (б) и тиофена (в) от времени на катализаторах с высоким содержанием ИЖ.

Видно, в случае метилфенилсульфида все композиции позволяют достичь его полного удаления из органической фазы уже спустя 40 минут. Для другого субстрата – тиафена, наиболее эффективен образец 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub>. Поскольку активность системы 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][CH<sub>3</sub>COO]/SiO<sub>2</sub> в удалении тиафена была крайне низкая, дальнейшее проведение исследования серии с производным уксусной кислоты было нецелесообразным.

Из литературы известно, что интенсифицировать окислительный процесс можно применив метод дробной загрузки пероксида. [153, 214]. Однако, заметный эффект наблюдается, как правило, на системах, имеющих в своем составе переходные металлы или их производные, поэтому особенно интересно было посмотреть на результаты для безметалльных систем (Рисунок 81). Оказалось, что и в случае катализаторов такого состава метод порционной загрузки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> позволяет существенно увеличить степень удаления тиафена, а ДБТ и вовсе окислить полностью на композиции 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub>.



**Рисунок 81.** Влияние дробной загрузки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на степень удаления дибензотиофена (а) и тиафена (б). 1 – 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub>, 2 – 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][CH<sub>3</sub>COO]/SiO<sub>2</sub>, 3 – 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub>.

В Таблице 13 приведены данные по влиянию состава катализаторов на величину W<sub>уд.</sub>, равную отношению начальной скорости удаления к концентрации субстратов. Видно, что скорость удаления МФС и ДБТ коррелирует с количеством ИЖ на поверхности образцов и максимальна для катализатора 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub>. С другой стороны, в случае тиафена, такого влияния концентрации активной фазы на

начальную скорость процесса не наблюдали, но за 4 часа степень удаления достигала 17, 34 и 43% для серии сернистых катализаторов по мере повышения содержания ИЖ.

**Таблица 13.**  $W_{уд.}$  удаления субстратов для различных катализаторов.

Катализатор	МФС	ДБТ	Тиофен
50% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HCOO]/SiO <sub>2</sub>	1.80	0.35	0.11
15% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HCOO]/SiO <sub>2</sub>	0.60	0.30	0.13
7% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HCOO]/SiO <sub>2</sub>	0.23	0.22	0.10
50% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HSO <sub>4</sub> ]/SiO <sub>2</sub>	2.30	0.40	0.16
15% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HSO <sub>4</sub> ]/SiO <sub>2</sub>	0.60	0.32	0.17
7% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HSO <sub>4</sub> ]/SiO <sub>2</sub>	0.30	0.24	0.15

Полученную закономерность можно объяснить низкой реакционной способностью тиофена, в результате чего на начальном этапе больший вклад в степень его удаления вносит адсорбция, поэтому наблюдаемая начальная скорость на катализаторе с низкой удельной поверхностью – 50% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> невелика. Важно отметить, что по мере возрастания концентрации ИЖ растет и кислотность образцов, однако надежные данные получены лишь для образцов с серной кислотой: для ряда 50% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub>, 15% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub>, 7% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> – кислотность составляет 747, 216, 94 мкмоль/г соответственно. Для систем на основе органических кислот предшествующая анализу пробоподготовка, которая заключалась в вакуумировании и прогревании образцов, приводила к деструкции ИЖ и удалению легкокипящих продуктов, следовательно, измерение кислотности не давало надежных результатов.

**Таблица 14.** Конверсия ДБТ на катализаторах 50% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub>, 50% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][CH<sub>3</sub>COO]/SiO<sub>2</sub> и 50% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> в пяти последовательных циклах окисления пероксидом водорода.

Катализатор	1 цикл, (%)	2 цикл, (%)	3 цикл, (%)	4 цикл, (%)	5 цикл, (%)
50% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HCOO]/SiO <sub>2</sub>	78	80	77	79	80
50% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][CH <sub>3</sub> COO]/SiO <sub>2</sub>	65	62	64	64	66
50% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HSO <sub>4</sub> ]/SiO <sub>2</sub>	82	81	80	81	82

Наиболее эффективные системы с разными кислотами максимальной концентрацией активной фазы протестированы на стабильность в нескольких последовательных циклах окисления ДБТ и МФС. На всех катализаторах удалось добиться полного окисления МФС в течение пяти циклов. Данные по дибензотифену (Таблица 14) показывают, что все три композиции стабильны, но степень удаления на

50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HCOO]/SiO<sub>2</sub> и 50%[HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> значительно выше, чем на производном уксусной кислоты.

Таким образом, главное преимущество катализаторов на основе иммобилизованных производных (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и серной, уксусной или муравьиной кислот заключается в отсутствие соединений переходных металлов. Благодаря адсорбции на поверхности носителя активные в катализе брэнстедовские кислотные центры (БКЦ) находятся в связанной форме, что ограничивает их переход в процессе реакции в жидкую фазу, поэтому системы менее коррозионно-активны по сравнению с исходными органическими и минеральной кислотами. Благодаря применению бетаина, который обладает термической и химической устойчивостью в ряду имидазольных производных, а также высокой полярности композиций на его основе, удалось добиться стабильности катализаторов в нескольких последовательных циклах пероксидного окисления производных серы. БКЦ, находящиеся в системе, улучшают ее электрофильные характеристики, что играет ключевую роль при взаимодействии с сернистыми соединениями, которые имеют высокую нуклеофильность: в результате, степень удаления субстратов коррелирует с количеством активной фазы на поверхности силикагеля и силой исходных кислот.

### **3.3 Катализаторы на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой кислоты: концентрационные зависимости**

*Результаты, представленные в этом разделе отражены в работах [231-232]<sup>1</sup>.*

#### **3.3.1 Физико-химические характеристики производных (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой кислоты и катализаторов на их основе**

Производные на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой кислоты с разной концентрацией представляли собой желто-зеленые твердые порошки, синеющие при длительном хранении на воздухе и хорошо

---

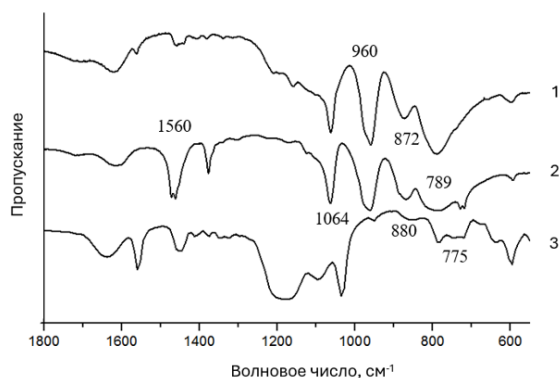
<sup>1</sup>При написании данного раздела работы использованы следующие, выполненные автором в соавторстве, публикации, в которых согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

**Gorbunov V.S.**, Buryak A.K., Oskolok K.V., Popov A. G., Tarkhanova I.G. Supported Ionic Liquid Catalysts for the Oxidation of S- and N-Containing Compounds—The Effect of Bronsted Sites and Heteropolyacid Concentration // Catalysts. – 2023. – Vol. 13, №4. – P.664. 1.26 п.л. / Вклад автора 70%. EDN: DOXZII. Импакт-фактор 4.0 (JIF) Тарханова И.Г., Миненкова И.В., **Горбунов В.С.**, Зеликман В.М., Красовский В.Г., Маслакова К.И., Буряк А.К. Катализаторы типа SILP на основе HЗPMo12O40: состав гетерополианионов по данным масс-спектрометрии и активность в окислении серо-содержащих субстратов // Журнал физической химии. – 2024. – Т. 98, № 12. –С.56–63. 0.81 п.л. / Вклад автора 40%. EDN: EOJWMY. Импакт-фактор 1.1 (РИНЦ) Tarkhanova I.G., Minenkova I.V., **Gorbunov V.S.**, Zelikman V.M., Krasovskii V.G., Maslakov K.I., Buryak A.K. SILP Type Catalyst Based on HЗPMo12O40: Composition of Heteropolyanions According to Mass Spectrometry Data and Activity // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98, № 12. – pp.2727–2734. 0.81 п.л. / Вклад автора 40%. EDN: RTUIOY. Импакт-фактор 0.8 (JIF)

растворимые в воде и спиртах. На Рисунке 82 приведены спектры образцов  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , бетаина и продукта их взаимодействия ( $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]\text{H}_2\text{PMo}$ ) в частотных диапазонах 1800–500  $\text{cm}^{-1}$ .

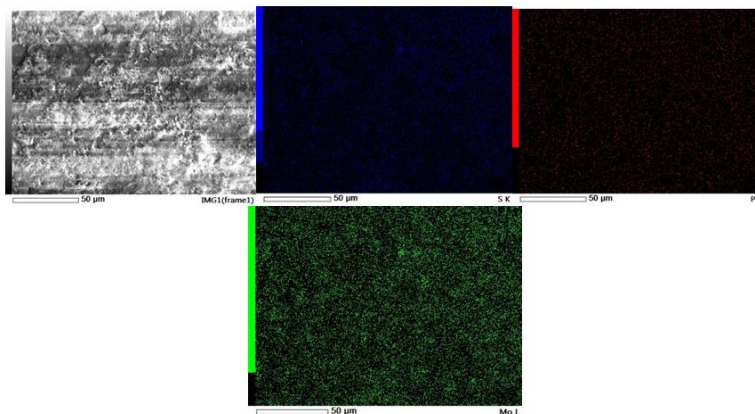
В спектрах 1, 3 зафиксированы полосы поглощения гетерополианионов  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Для связи P–O характерна частота 1064  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$ ). Колебания при 960, 872, 789  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют связям  $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_d$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ . Поглощение в области 1560  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о наличии валентных колебаний имидазольного кольца (1600–1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

По отсутствию в спектре полосы при 675  $\text{cm}^{-1}$ , относящейся к моноклинному оксиду молибдена ( $\beta\text{-MoO}_3$  [212]) можно судить о сохранении структуры гетерополианиона в ионном производном (Рисунок 82 (3)). В спектре 3 (Рисунок 82), наряду с полосой 872  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ ), появляется поглощение при 880  $\text{cm}^{-1}$ , которое характерно для колебаний связи S–OH группы  $\text{SO}_3\text{H}$  в сульфокислотах [222], что говорит о протекании протонирования сульфогруппы бетаина гетерополиокислотой.



**Рисунок 82.** ИК-спектры (1) –  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]\text{H}_2\text{PMo}$ , (2) –  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; (3) 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната; – в диапазоне 1800 – 500  $\text{cm}^{-1}$ .

На Рисунке 83 приведены микрофотографии образцов катализатора  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]\text{H}_2\text{PMo}$  и карты распределения элементов: S, P, Mo.



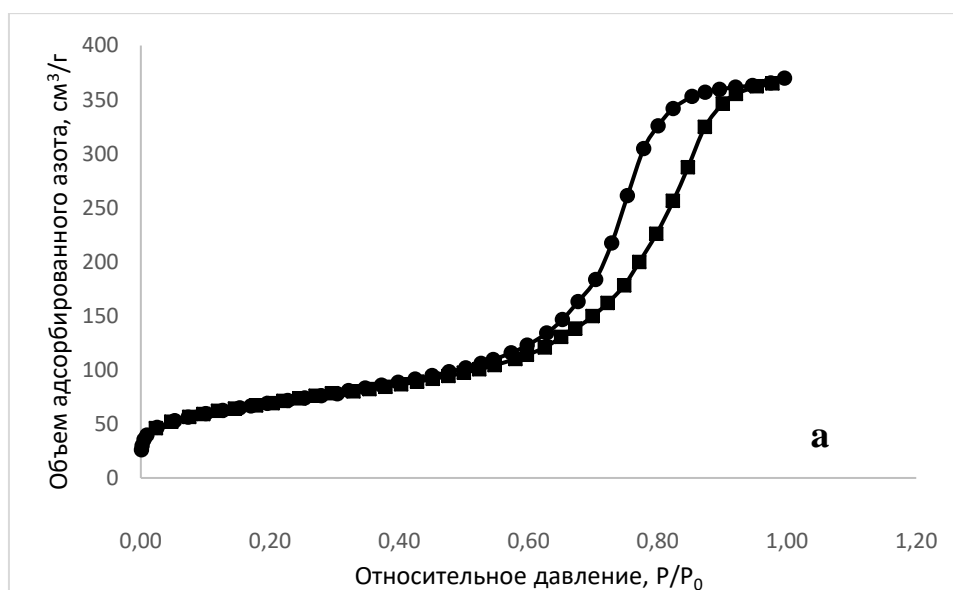
**Рисунок 83.** Микрофотография СЭМ и распределение серы, фосфора и молибдена на поверхности молибденового катализатора  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}$ .

Из анализа микрофотографий видно, что активный компонент покрывает гранулы силикагеля плотно, а так как области локации S и Mo совпадают, можно сделать вывод, что они находятся в одном соединении. В Таблице 15 представлены результаты анализа катализатора –  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2$  по данным ЭДА.

**Таблица 15.** Распределение элементов на поверхности  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2$  по данным ЭДА.

Элемент	Масс, %	Атом, %
C	10.9	17.1
N	4.1	5.5
O	51.3	60.0
Si	22.7	15.1
P	0.08	0.05
S	0.05	0.03
Mo	10.9	2.2

По наличию петли гистерезиса на кривых сорбции–десорбции азота (Рисунок 84) на системе  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2$ , можно сделать вывод о присутствии в материале мезопор.



**Рисунок 84.** Кривая (■) – сорбции – (●) – десорбции азота на катализаторе: а)  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2$ .

Величины среднего диаметра пор и их удельного объема, определенные с помощью метода ВЛН, а также удельной поверхности по BET для всех синтезированных катализаторов приведены в Таблице 16. Видно, что нанесение ионного производного приводит к значительному уменьшению удельной площади и объема пор на катализаторе  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2$ , из-за их заполнения и частичной блокировки. В Таблице 16 также приведены данные РФл анализа и результаты измерения кислотности катализаторов

методом адсорбции пиридина. Для сравнения приведены данные по катализатору 5% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub>, содержащему то же количество бетаина, что и производные ФМК.

**Таблица 16.** Результаты элементного анализа, текстурные характеристики и кислотность катализаторов.

Катализатор	S <sub>ВЕТ</sub> (м <sup>2</sup> /г)	D <sub>р</sub> (нм)	V <sub>р</sub> (см <sup>3</sup> /г)	Mo (масс. %)	A мкмоль/г	
					БКЦ*	ЛКЦ*
SiO <sub>2</sub>	300	10	0.75	–	–	–
[HSO <sub>3</sub> -BEIm]H <sub>2</sub> PMo/SiO <sub>2</sub>	246	8.6	0.6	9	57	17
[HSO <sub>3</sub> -BEIm] <sub>2</sub> HPMo/SiO <sub>2</sub>	276	9.1	0.62	5	88	13
[HSO <sub>3</sub> -BEIm] <sub>3</sub> PMo/SiO <sub>2</sub>	291	9.8	0.66	2.4	39	3
5% [HSO <sub>3</sub> -BEIm][HSO <sub>4</sub> ]/SiO <sub>2</sub>	297	9.1	0.72	–	83	0

\* – концентрацию брэнстедовских кислотных (БКЦ) определяли по интенсивности полосы адсорбированного пиридина 1550 см<sup>-1</sup>, льюисовских КЦ – 1450 см<sup>-1</sup>.

Как видно из Таблицы 16, увеличение концентрации ГПК на поверхности приводит к монотонному уменьшению удельной площади поверхности, объема и диаметра пор. С другой стороны, как следует из анализа данных по кислотности, концентрация БКЦ максимальна при среднем содержании Мо ([HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>2</sub>HPMo/SiO<sub>2</sub>), что соответствует мольному соотношению ГПК к бетаину 1:2: в этом случае концентрация гетерополикислоты составляет 45 мкмоль/г, а кислотность – 88 мкмоль/г. При переходе к образцу [HSO<sub>3</sub>-BEIm]H<sub>2</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, содержащему повышенную концентрацию ГПК, по-видимому, происходит частичная блокировка доступных для адсорбции пиридина кислотных центров, что подтверждается уменьшением удельной площади поверхности, объема и диаметра пор. В результате при концентрации ГПК на поверхности 80 мкмоль/г, кислотность составили лишь 57 мкмоль /г. Напротив, уменьшение концентрации молибдена с 5 до 2.4% [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>3</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>) приводит к пропорциональному изменению БКЦ от 88 до 39 мкмоль/г.

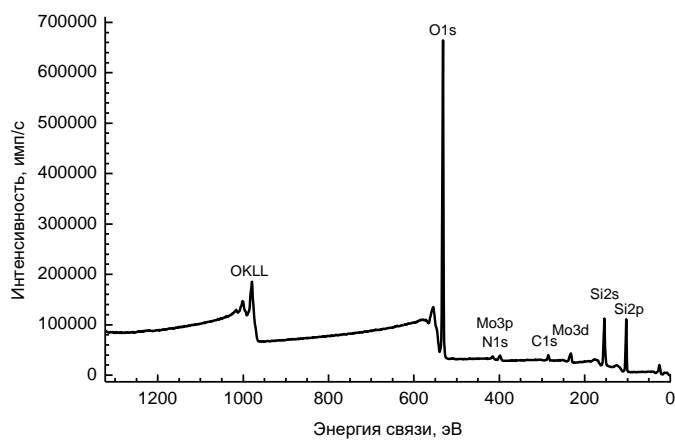
Иная картина наблюдается для центров Льюиса: в этом случае их концентрация монотонно падает с уменьшением количества ГПК на поверхности.

Как будет показано ниже, наибольшую активность в окислении серосодержащих субстратов проявил катализатор [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>2</sub>HPMo/SiO<sub>2</sub> с соотношением бетаина к ГПК 2:1, поэтому для него провели исследование методом РФЭС.

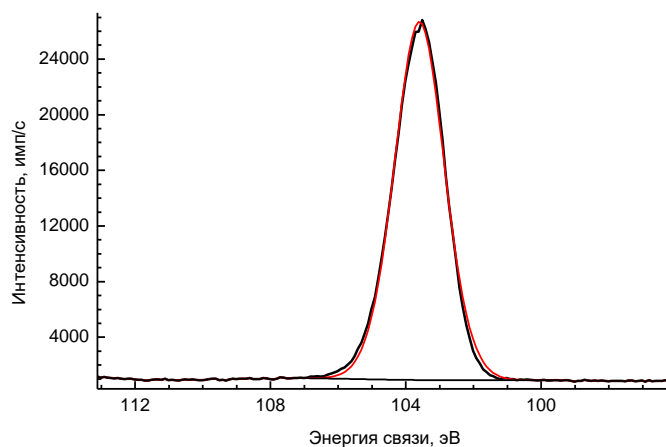
В обзорном РФЭС спектре образца  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2$  (Рисунок 85) были зафиксированы линии молибдена, кислорода, углерода и кремния. Спектры высокого разрешения линий элементов (Рисунок 86–92) разложили на компоненты, отвечающие различным состояниям атомов в образце. Результаты деконволюции представлены в Таблице 17 и на рисунках. В  $\text{Mo}3d$  РФЭС спектре (Рисунок 90) выделили состояние с энергией связи компоненты  $\text{Mo}3d_{5/2}$  равной 233.2 эВ, которое можно отнести к атомам молибдена в степени окисления +6. Второе состояние в спектре с энергией связи компоненты  $\text{Mo}3d_{5/2}$  равной 232.0 эВ соответствует  $\text{Mo}^{+5}$  [213], который, вероятно, появляется в результате частичного восстановления молибдена в условиях съемки спектров. Частичное восстановление образца под действием рентгеновского излучения также подтверждается изменением цвета (потемнением) образца в области воздействия рентгеновского пучка.  $\text{N}1s$  спектр образца накладывается на существенно более интенсивную линию молибдена  $\text{Mo}3p_{3/2}$ , что затрудняет достоверное выделение компонент  $\text{N}1s$  спектра.

**Таблица 17.** Концентрации элементов, энергии связи и доли компонент в РФЭС спектрах, и соответствующие им типы связей в  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2$ .

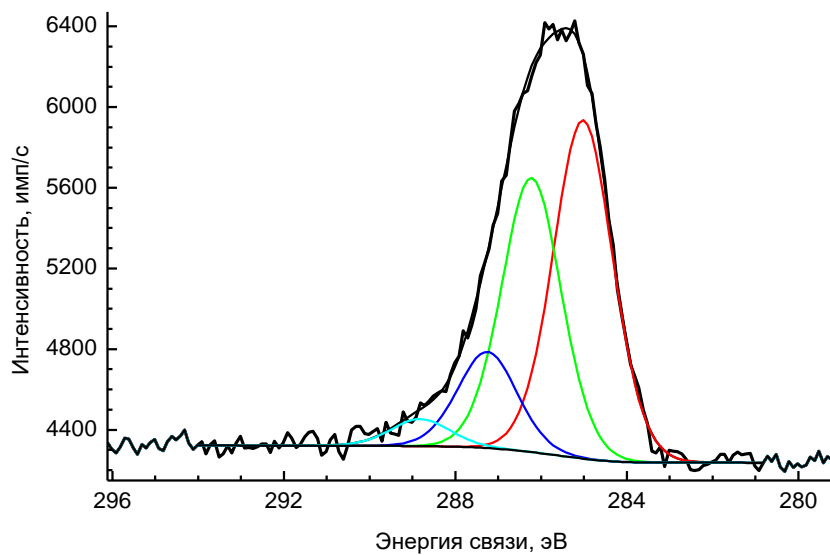
Спектр	Содержание элемента, ат. %	Энергии связи, эВ	Доля, ат. %	Тип связи
O1s	69.01	530.2	1.20	O–Met
		532.8	67.81	O–C, SiO <sub>2</sub>
N1s	0.52	401.5	0.52	NR <sub>4</sub> <sup>+</sup>
P2p <sub>3/2</sub>	0.12	133.9	0.12	P <sup>5+</sup>
Si2p	25.24	103.6	25.24	SiO <sub>2</sub>
Mo3d <sub>5/2</sub>	0.77	232.0	0.42	Mo <sup>5+</sup>
		233.2	0.35	Mo <sup>6+</sup>
C1s	4.11	285.0	1.89	C–C
		286.2	1.53	C–O, C–N
		287.3	0.54	N–C=N, C=O
		288.8	0.15	O–C=O
S2p <sub>3/2</sub>	0.23	168.4	0.23	S <sup>6+</sup>



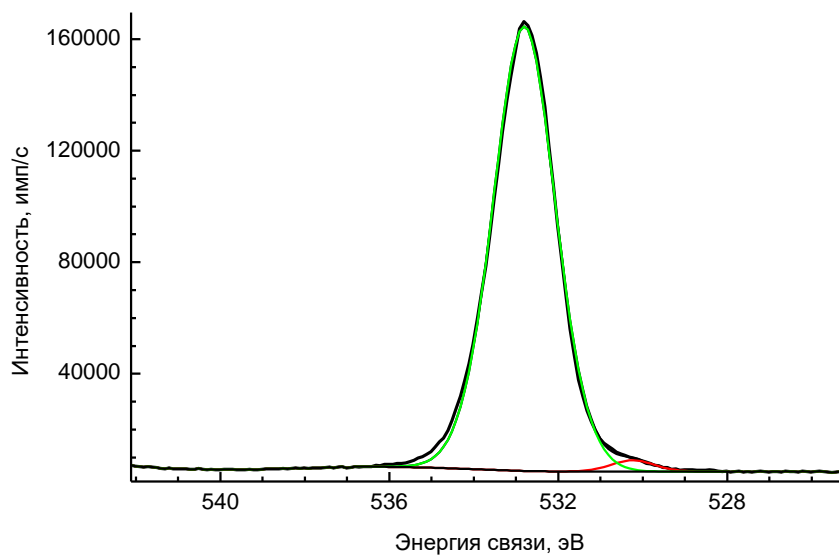
**Рисунок 85.** Обзорный РФЭС спектр  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ .



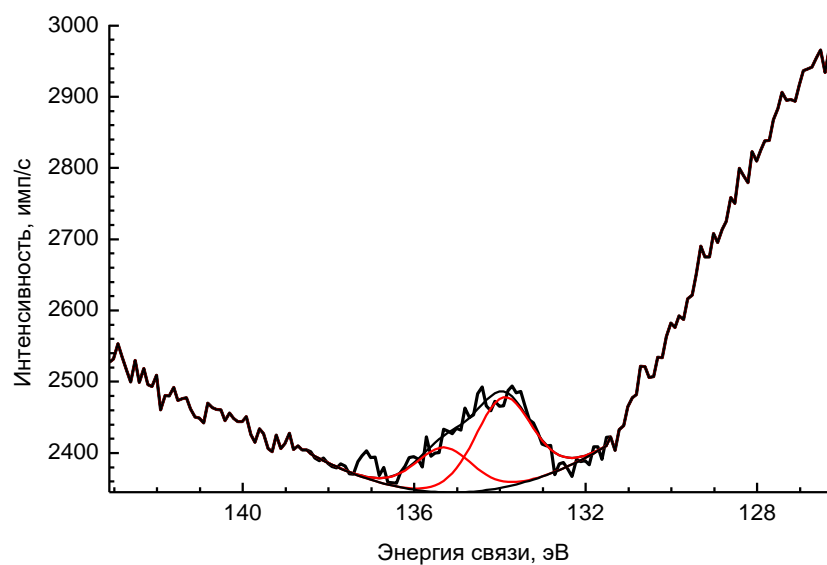
**Рисунок 86.** Si2p РФЭС спектр  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ .



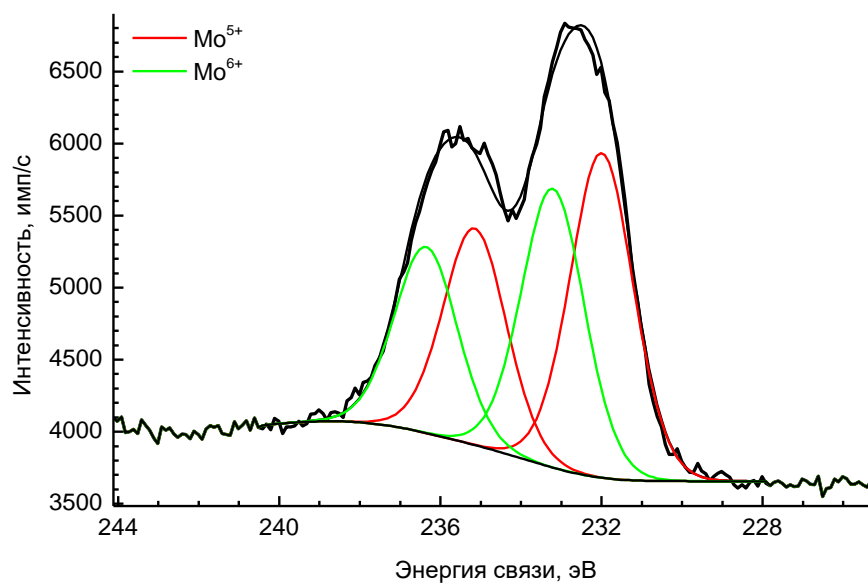
**Рисунок 87.** C1s РФЭС спектр  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ .



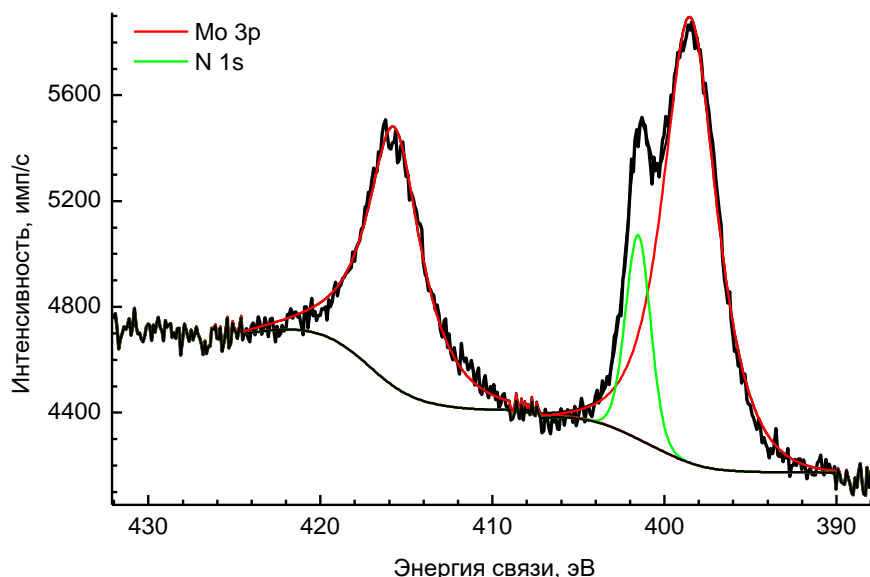
**Рисунок 88.** O 1s РФЭС спектр  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ .



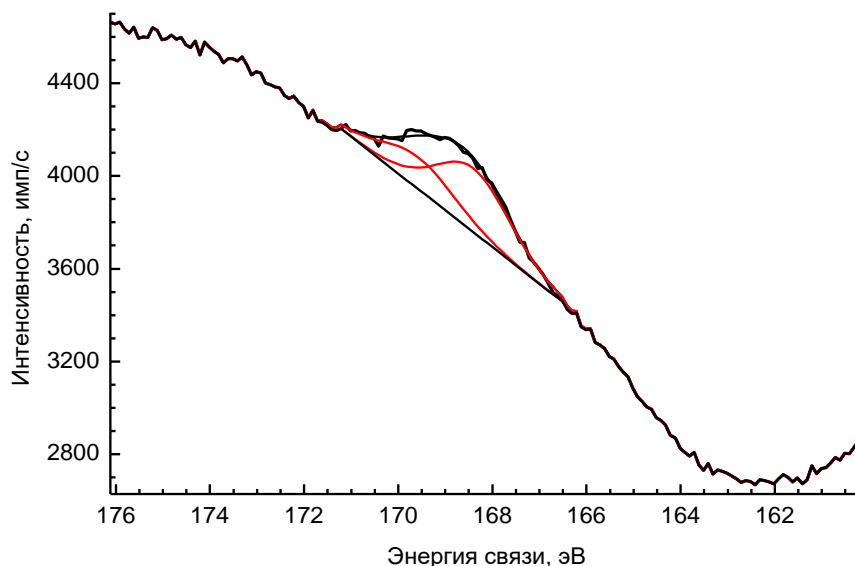
**Рисунок 89.** P 2p РФЭС спектр  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ .



**Рисунок 90.** Mo 3d РФЭС спектр  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ .



**Рисунок 91.** Mo3p и N1s РФЭС спектры  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ .

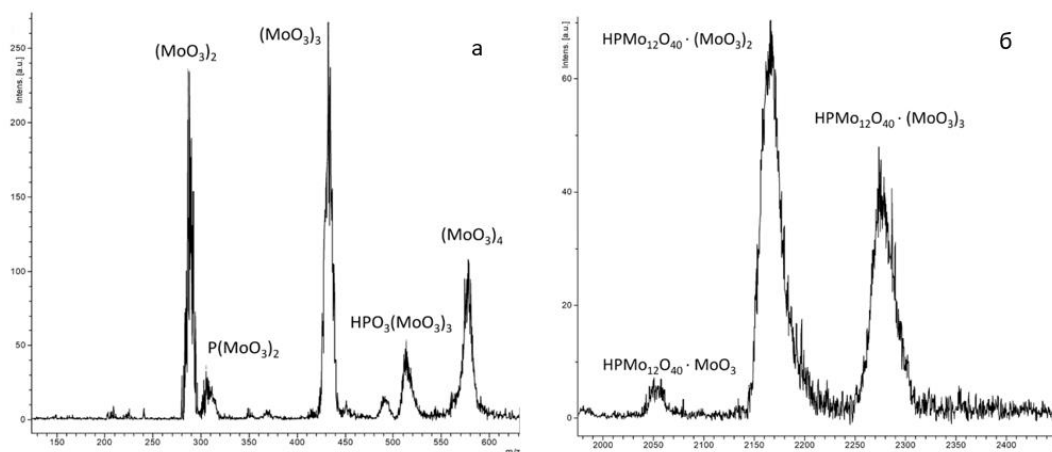


**Рисунок 92.** S2p РФЭС спектр  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ .

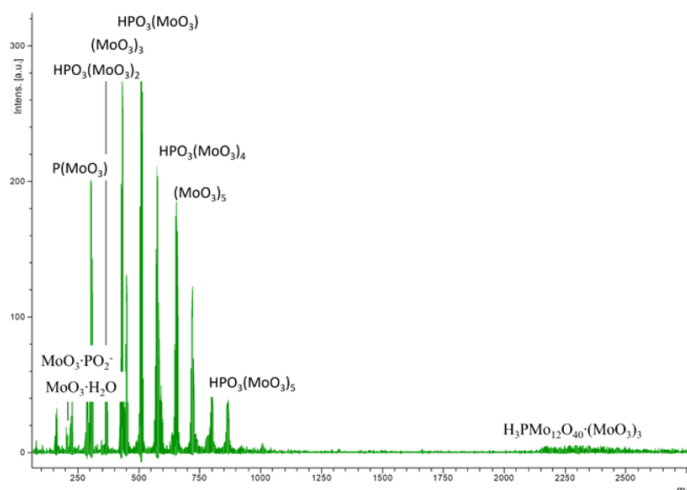
Из анализа атомных концентраций элементов (Таблица 17) следует, что соотношение Mo:S – 3.4, немного меньше теоретического – 4, а Mo:P – 6.4, что уже значительно ниже. Такое отличие может быть вызвано частичным разложением ГПК в ходе синтеза и образованием оксидов молибдена, которые, в силу меньшего размера, чем гетерополианионы, могут диффундировать во внутренний слой, недоступный для РФЭС анализа, например, внутрипоровое пространство.

С этим выводом согласуются данные масс-спектрометрии ПАЛДИ катализаторов, представленные на Рисунках 93–95. Из анализа изображений видно, что в системе с максимальным содержанием гетерополикислоты –  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]\text{H}_2\text{PMo}/\text{SiO}_2$  – проявляются молекулярные ионы, а в области низких масс – в основном полимерные оксиды молибдена. В катализаторах  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$  и  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo}/\text{SiO}_2$

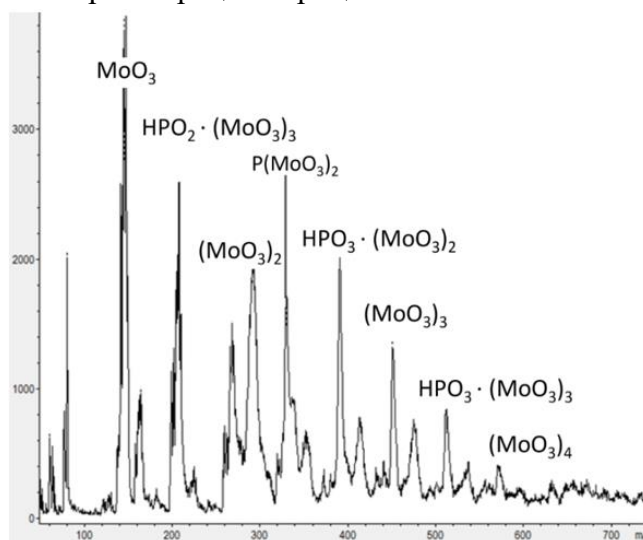
присутствуют анионы, содержащие меньшее количество молибдена, чем в кеггинской структуре.



**Рисунок 93.** Масс-спектры ПАЛДИ катализатора  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$  – в области низких (а) и высоких (б) масс в режиме регистрации отрицательных ионов.



**Рисунок 94.** Масс-спектры ПАЛДИ катализатора  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2$  в режиме регистрации отрицательных ионов.

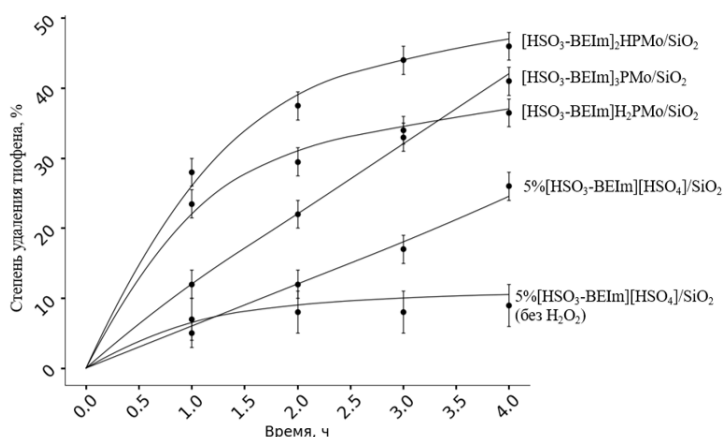


**Рисунок 95.** Масс-спектры ПАЛДИ катализатора  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]\text{H}_2\text{PMo/SiO}_2$  в режиме регистрации отрицательных ионов.

Согласно литературным данным, такие системы зачастую обладают лучшей каталитической активностью, чем гетерополианионы исходного состава без дефектов [227].

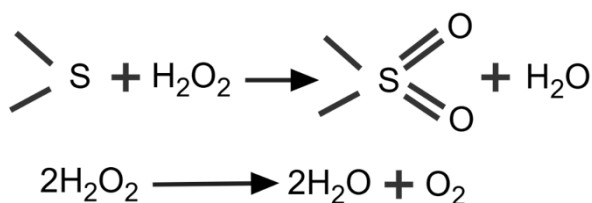
### 3.3.2 Каталитические свойства гетерогенных композиций на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой кислоты с разной концентрацией

На Рисунке 96 представлены зависимости степень удаления тиофена от времени на исследованных катализаторах, а также в присутствии 5% [HSO<sub>3</sub>-BEIm][HSO<sub>4</sub>]/SiO<sub>2</sub> с и без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Рисунок 96.** Степень удаления тиофена от времени на катализаторах с бетаином.

Видно, что наибольшую активность в окислении тиофена проявляет катализатор [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>2</sub>HPMo/SiO<sub>2</sub>. Образец [HSO<sub>3</sub>-BEIm]<sub>2</sub>PMo/SiO<sub>2</sub>, несмотря на высокое количество металла в составе, продемонстрировал более низкую эффективность. При этом на начальном участке кривых скорости реакций близки, однако в дальнейшем заметно торможение реакции на катализаторе с большим содержанием металла. Такую закономерность можно объяснить тем, что в системе, наряду с целевой реакцией, протекает разложение пероксида водорода (Рисунок 97) – этот процесс катализируют переходные металлы, в том числе Мо [214].



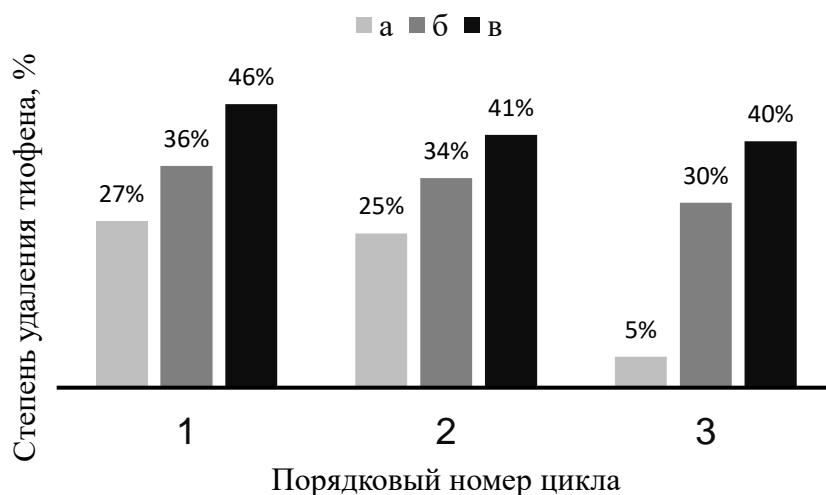
**Рисунок 97.** Процессы, протекающие в системе серосодержащее соединение – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – катализатор.

Таким образом, увеличение содержания молибдена на поверхности не приводит к возрастанию конверсии субстрата, а наоборот, приводит к ускорению протекания

побочной реакции. Напротив, в случае катализаторов  $5\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$  или  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo}/\text{SiO}_2$ , т.е. в отсутствие или при низком содержании переходного металла, торможение реакции в первые 3 часа не наблюдается. Наименьшую активность проявляет  $5\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$ , поскольку в нем присутствуют активные центры только одного типа – бренстедовские.

На Рисунке 98 приведены результаты измерения конверсии тиофена в трех последовательных циклах окисления.

Видно, что катализаторы на основе молибдена устойчивы – после незначительного падения конверсии во втором цикле, что может быть вызвано смыванием избытка активной фазы с поверхности, к третьему работали стабильно: степень удаления на  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{H}_2\text{PMo}/\text{SiO}_2$  составила 34 и 30%, на  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$  41 и 40% соответственно. При этом катализатор  $5\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$  к третьему циклу полностью дезактивировался и степень удаления тиофена составила всего 5%.

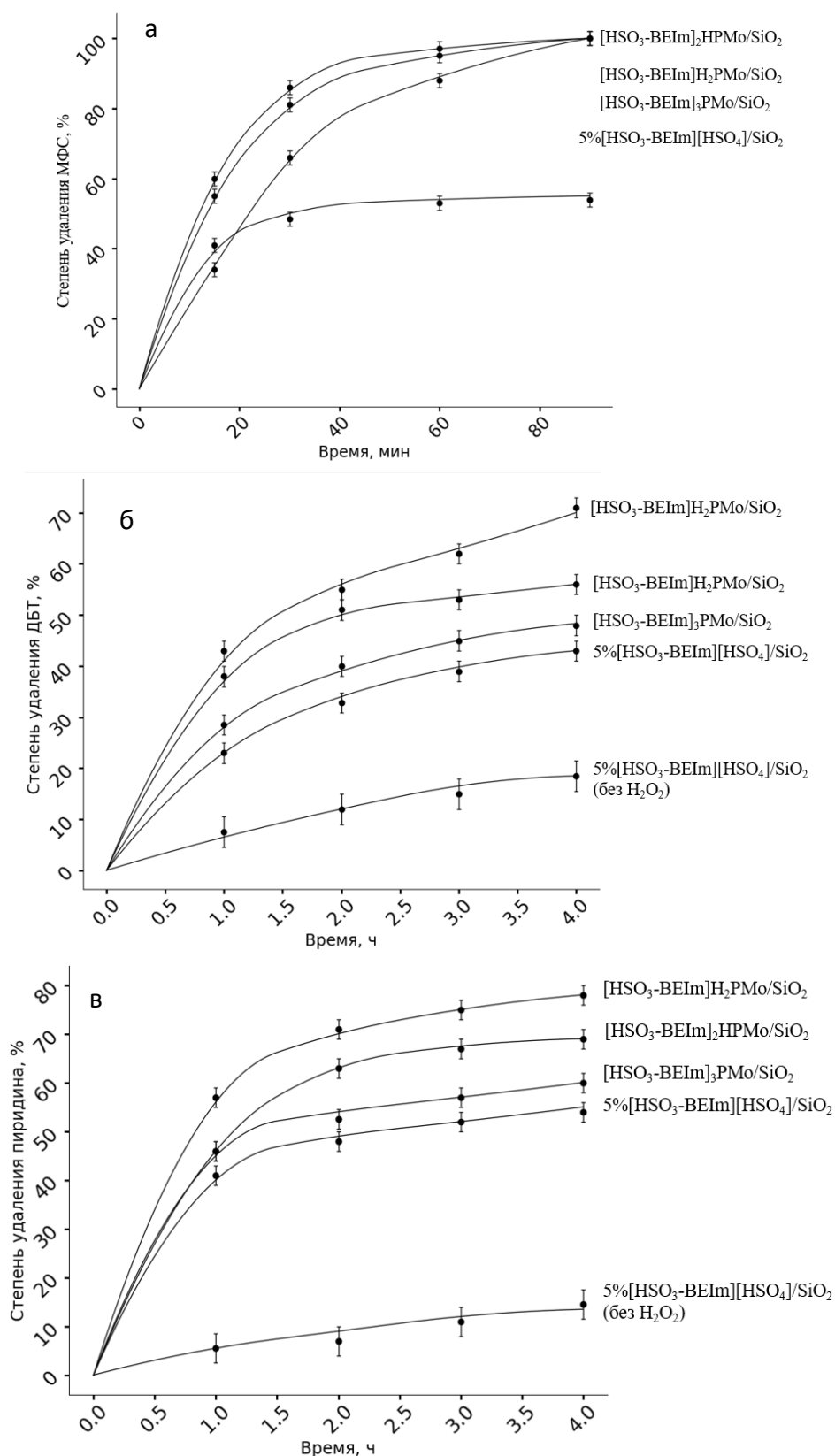


**Рисунок 98.** Степень удаление тиофена в трех последовательных циклах окисления на катализаторах  $5\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$  – (а),  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{H}_2\text{PMo}/\text{SiO}_2$  – (б),  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$  – (в).

На Рисунке 99 приведены зависимости степени удаления других субстратов от времени для разных каталитических систем. Для пиридина и ДБТ, так же, как и для тиофена, проведены испытания и в отсутствие пероксида водорода для определения вклада адсорбции в общую десульфуризацию.

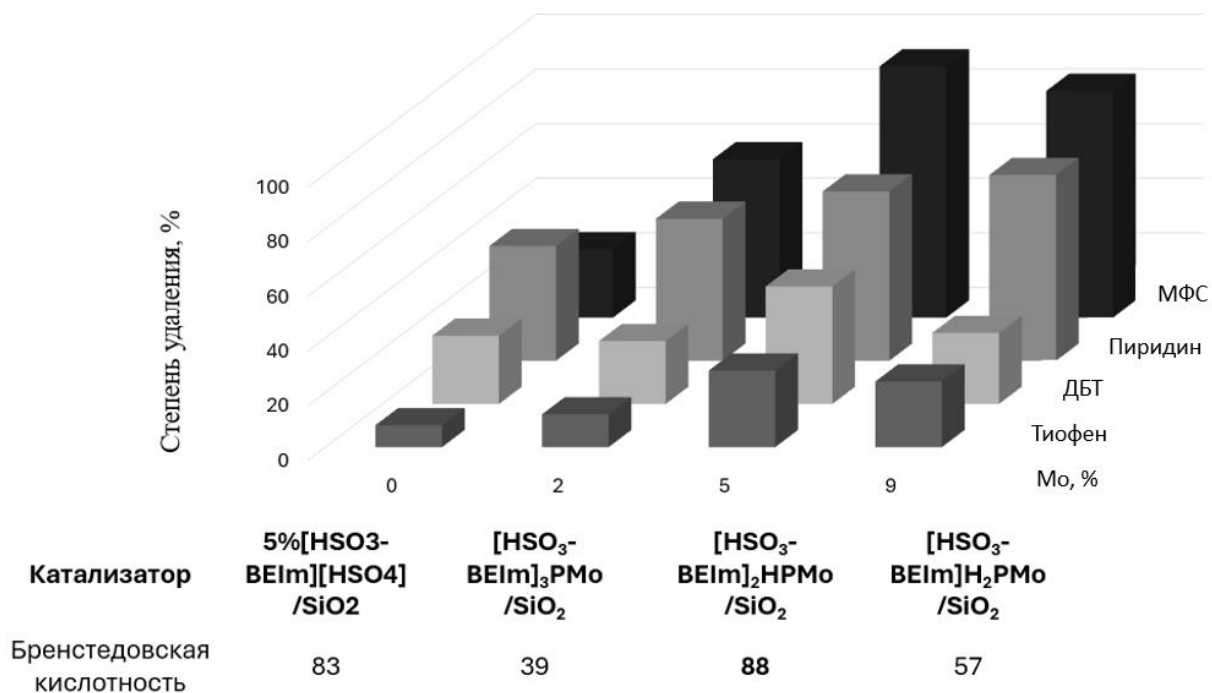
Из анализа приведенных кривых следует, что для серосодержащих субстратов наблюдается уже отмеченная ранее зависимость активности катализаторов:  $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2 > [\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{H}_2\text{PMo}/\text{SiO}_2 > [\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo}/\text{SiO}_2 > 5\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$ , т.е. в ряду катализаторов на основе ГПК наиболее активной оказалась система с максимальным содержанием БКЦ (Таблица 11). В то же время для пиридина рост

эффективности коррелирует с содержанием молибдена на поверхности и кислотность не оказывает заметного влияния на степень его удаления (Рисунок 99(в), 100).



**Рисунок 99.** Степень удаления МФС – (а), ДБТ – (б), пиридина– (в) от времени на катализаторах с бетаином.

Такое поведение можно объяснить тем, что пиридин, благодаря своим сильным основным свойствам, при взаимодействии с катализатором адсорбируется на кислотных центрах, поэтому активность определяется только содержанием гетерополианионов. Если сравнивать реакционную способность пиридина и серосодержащих гетероциклических субстратов, то можно сделать вывод, что пиридин окисляется пероксидом легче, особенно на начальной стадии реакции (Рисунок 100).



**Рисунок 100.** Влияние кислотности и содержания металла в катализаторах на степень удаления субстратов за 1 час (МФС – 30 мин).

Таким образом, получена серия эффективных катализаторов окисления серосодержащих и азотистых соединений на основе бетаина и серной или фосфоромолибденовой кислот, с разным содержанием активной фазы на поверхности носителя, которые сочетают в себе, помимо каталитических, функции экстрагента и адсорбента. Установлено, что увеличение количества гетерополикислоты приводит к нелинейному изменению кислотности: наибольшая концентрация бренстедовских кислотных центров наблюдается у катализатора со средним содержанием гетерополикислоты.

Из анализа измеренной активности полученных гетерогенных образцов в пероксидном окислении тиофена, дибензотиофена и метилфенилсульфида было установлено, что степень удаления серосодержащих соединений коррелирует с концентрацией бренстедовских кислотных центров на поверхности. Однако степень удаления пиридина определяется в первую очередь содержанием гетерополикислоты.

## Заключение

Таким образом, в работе получены каталитические системы для пероксидного окисления S- и N-соединений на основе различных катионов имидазолия и анионов сильных минеральных и органических кислот, иммобилизованные на силикагель. В ходе синтеза варьировали состав катиона: использовали производные имидазолия с заместителями различной природы в том числе содержащий сульфогруппу, а также состав аниона, что позволило предложить и безметалльные композиции, которые проявили высокую активность в окислении серосодержащих субстратов. В случае фосфорномолибденового катализатора, подробно исследовали влияние соотношения производного имидазолия и кислоты, что позволило оптимизировать систему и получить наиболее эффективный катализатор, содержащий среднее количество ФМК, но при этом, обладающий максимальной брэнстедовской кислотностью. В ходе иммобилизации композиций данного типа происходит частичная деструкция гетерополикислоты, что положительно влияет на катализ.

На основании проведенного исследования можно сформулировать следующие основные **результаты и выводы**:

1. Получены катализаторы пероксидного окисления гетероатомных субстратов на основе фосфоромолибденовой кислоты и катионов имидазолия разного строения, отличающихся размером и положением углеводородных заместителей ( $C_1-C_6$ ), а также наличием сульфогруппы. Присутствие  $C_6$  алкильных заместителей в катионе улучшает растворимость и позволяет получить катализатор с равномерным распределением активной фазы, в котором гетерополианионы находятся в частично разрушенном состоянии, что положительно сказывается на каталитических свойствах.
2. На катализаторах, имеющих в своем составе сульфозамещенный имидазол и  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , при совместном окислении тиофена и пиридина их конверсия снижается по сравнению с растворами, содержащими только один субстрат. В случае композиций без бетаина степени удаления меняются незначительно.
3. Активность систем на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и кислот в окислении  $H_2O_2$  сернистых соединений зависит от силы исходных кислот: серная > муравьиная > уксусная.
4. Сравнительный анализ катализаторов на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , отличающихся мольным соотношением, в окислении гетероатомных субстратов показал, что в реакции с пиридином определяющую роль играет концентрация гетерополикислоты, а для сернистых соединений – брэнстедовские кислотные центры.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки**

В работе подробно изучены закономерности пероксидного окисления индивидуальных сернистых и азотистых соединений, на гетерогенных каталических системах, имеющих в своем составе брестедовские и оксометаллатные центры, которые могут быть использованы для прогнозирования каталитической активности подобных гетерогенных композиций в реакциях удаления соединений серы и азота из моторного топлива. На примере систем на основе катиона бетаина и аниона серной кислоты показано, что с применением последующей экстракции окисленных форм сернистых соединений возможно снизить их количество в дизельной фракции с 1080 ppm до менее 10 ppm, полученное таким образом топливо соответствует самым жестким и современным экологическим стандартам. На практике показано, что исследованные высокоэффективные и стабильные катализаторы подходят для процесса одновременного пероксидного окисления серо- и азотсодержащих соединений.

В ходе будущих исследований можно порекомендовать более детально изучить кинетику разложения пероксида водорода в присутствии катализатора на основе бетаина и фосфорномолибденовой кислоты, это позволит подобрать оптимальную концентрацию окислителя и свести материальный баланс процесса, что действительно необходимо для перехода к опытно-промышленным испытаниям полученных композиций.

## Список сокращений и условных обозначений

ИЖ – ионная жидкость	Т – тиофен
ПАЛДИ – поверхностно–активированная лазерная десорбция/ионизация	ДБТ – дибензотиофен
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	МФС – метилфенилсульфид
ЭДА – энергодисперсионный анализ	ГПК – гетерополикислота
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия	ГПА – гетерополианион
ЯМР – ядерный магнитный резонанс	БКЦ – бренстедовские кислотные центры
ГЖХ – газожидкостная хроматография	ЛКЦ – льюисовские кислотные центры
ВЕТ – метод многослойной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера	Бетаин – (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат
ВН – метод расчета распределения пор по размерам Barrett–Joyner–Halenda	

## Список литературы

1. Ikeuba A.I., Essiet N., Echem O.C., Ezenobi N., Okon E., Okafor P.C. A review of the application of ionic liquids as eco-friendly corrosion inhibitors for steel, aluminum, copper and magnesium alloys // *Journal of Ionic Liquids*. – 2024. – Vol. 4. – № 1. – P. 100098.
2. Sheikh K., Hossain K.R., Hossain M.A., Sagar M.S.I., Raju M.R.H., Haque F. 3D printed ionic liquids based hydrogels and applications // *Journal of Ionic Liquids*. – 2024. – Vol. 4. – № 1. – P. 100093.
3. Mir B., Bakhtawar, Naz S., Uroos M., Ali B., Sharif F. Pharmaceutical applications of lidocaine-based ionic liquids – A remarkable innovation in drug delivery // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 397. – P. 124052.
4. Chen Y., Qiu Y., Wang Z., Zhou X., Chen H., Lei L., Wang Y., Ji H. Co(salen)-based hyper-crosslinked porous ionic polymer as heterogeneous synergistic catalyst for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides // *Fuel*. – 2026. – Vol. 403. – P. 136105.
5. Badgujar K.C., Badgujar V.C., Bhanage B.M. Recent update on use of ionic liquids for enzyme immobilization, activation, and catalysis: A partnership for sustainability // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2022. – Vol. 36. – P. 100621.
6. Zhou L., Zhang M., Huo Y., Bai L., He S., Wang J., Jia C., Guo X. Application of ionic liquids in single-molecule junctions: Recent advances and prospects // *Green Energy & Environment*. – 2024. – Vol. 9. – № 12. – P. 1784–1801.
7. Costa J.M., Forster-Carneiro T., Hallett J.P. Progress in the applications of biocompatible ionic liquids: renewable commodity production, catalytic and pharmaceutical approaches – a review // *Green Chemistry*. – 2024. – Vol. 26. – P. 705–719.
8. Latos P., Gabzdyl J., Erfurt K., Łukowiec D., Maximenko A., Jurczyk S., Chrobok A. Incorporation of zinc into the protic imidazolium-based ionic liquid: A novel catalytic route to esters plasticizers // *Catalysis Today*. – 2024. – Vol. 439. – P. 114806.
9. Yan T., Chang X.-L., Pan W.-G. Task-specific ionic liquids for carbon dioxide conversion into valuable chemical products: A review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024. – Vol. 135. – P. 43–66.
10. Wei-Li D., Bi J., Sheng-Lian L., Xu-Biao L., Xin-Man T., Chak-Tong A. Functionalized phosphonium-based ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of cyclic carbonate from epoxides and carbon dioxide // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 470. – P. 183–188.
11. Zhao G., Jiang T., Gao H., Han B., Huang J., Sun D. Mannich reaction using acidic ionic liquids as catalysts and solvents // *Green Chemistry*. – 2004. – Vol. 6. – № 2. – P. 75.

12. Sobrinho R.C.M.A., Oliveira P.M.D., D'Oca C.R.M., Russowsky D., D'Oca M.G.M. Solvent-free Knoevenagel reaction catalysed by reusable pyrrolidinium base protic ionic liquids (PyrrILs): synthesis of long-chain alkylidenes // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – № 6. – P. 3214–3221.
13. Moosavi-Zare A.R., Zolfigol M.A., Noroozizadeh E., Salehi-Moratab R., Zarei M. Silica-bonded 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octane-sulfonic acid chloride catalyzed synthesis of spiropyran derivatives // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. – Vol. 420. – P. 246–253.
14. Handy S., Lavender K. Organic synthesis in deep eutectic solvents: Paal–Knorr reactions // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – Vol. 54. – № 33. – P. 4377–4379.
15. Wang C., Zhao W., Li H., Guo L. Solvent-free synthesis of unsaturated ketones by the Saucy–Marbet reaction using simple ammonium ionic liquid as a catalyst // *Green Chemistry*. – 2009. – Vol. 11. – № 6. – P. 843.
16. Pereira M.P., Souza Martins R.D., de Oliveira M.A.L., Bombonato F.I. Amino acid ionic liquids as catalysts in a solvent-free Morita–Baylis–Hillman reaction // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – № 42. – P. 23903–23913.
17. Sharma J., Kumar P., Sillanpaa M., Kumar D., Nemiwal M. Immobilized ionic liquids on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: A potential catalyst for organic synthesis // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2022. – Vol. 145. – P. 110055.
18. Bartlewicz O., Dąbek I., Szymańska A., Maciejewski H. Heterogeneous Catalysis with the Participation of Ionic Liquids // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10. – P. 1227.
19. Leticia J M., Alicia C., Gustavo P R., Mónica L C., Lick I.D. Sustainable production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and inulin using active and stable acidic ionic liquids as homogeneous and heterogeneous catalysts // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2024. – Vol. 39. – P. 101576.
20. Matsagar B.M., Dhepe P.L. Brønsted acidic ionic liquid-catalyzed conversion of hemicellulose into sugars // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 531–539.
21. Abbaspour T., Asghari S., Tajbakhsh M. Dicationic ionic liquid immobilized on polystyrene as an acidic, reusable, and efficient heterogeneous organocatalyst in organic transformations // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 403. – P. 124781.
22. Banerjee A.G., Kothapalli L.P., Sharma P.A., Thomas A.B., Nanda R.K., Shrivastava S.K., Khatanglekar V.V. A facile microwave assisted one pot synthesis of novel xanthene derivatives as potential anti-inflammatory and analgesic agents // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 9. – P. S480–S489.

23. Ghahsare A.G., Nazifi Z.S., Nazifi S.M.R. Structure-Bioactivity Relationship Study of Xanthene Derivatives: A Brief Review // *Current Organic Synthesis*. – 2020. – Vol. 16. – № 8. – P. 1071–1077.
24. Maia M., Resende D.I.S.P., Durães F., Pinto M.M.M., Sousa E. Xanthenes in Medicinal Chemistry – Synthetic strategies and biological activities // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2021. – Vol. 210. – P. 113085.
25. Bogdanov A.V., Vorobiev A.K. Photo-Orientation of Azobenzene-Containing Liquid-Crystalline Materials by Means of Domain Structure Rearrangement // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – Vol. 117. – № 44. – P. 13936–13945.
26. Matuszek K., Chrobok A., Latos P., Markiton M., Szymańska K., Jarzębski A., Swadźba-Kwaśny M. Silica-supported chlorometallate(iii) ionic liquids as recyclable catalysts for Diels–Alder reaction under solventless conditions // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6. – P. 8129–8137.
27. Markiton M., Boncel S., Janas D., Chrobok A. Highly Active Nanobiocatalyst from Lipase Noncovalently Immobilized on Multiwalled Carbon Nanotubes for Baeyer–Villiger Synthesis of Lactones // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – Vol. 5. – № 2. – P. 1685–1691.
28. Kukawka R., Pawłowska-Zygarowicz A., Działkowska J., Pietrowski M., Maciejewski H., Bica K., Smiglak M. Highly Effective Supported Ionic Liquid-Phase (SILP) Catalysts: Characterization and Application to the Hydrosilylation Reaction // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – № 5. – P. 4699–4706.
29. Arya K., Rawat D.S., Sasai H. Zeolite supported Brønsted-acid ionic liquids: an eco approach for synthesis of spiro[indole-pyrido[3,2-e]thiazine] in water under ultrasonication // *Green Chemistry*. – 2012. – Vol. 14. – P. 1956.
30. Li Z.-M., Zhou Y., Tao D.-J., Huang W., Chen X.-S., Yang Z. MOR zeolite supported Brønsted acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for ketalization // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – P. 12160–12167.
31. Sadjadi S., Heravi M.M., Kazemi S.S. Ionic liquid decorated chitosan hybridized with clay: A novel support for immobilizing Pd nanoparticles // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 200. – P. 183–190.
32. Huang M.-Y., Wu J.-C., Shieu F.-S., Lin J.-J. Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – Vol. 315. – № 1. – P. 69–75.

33. Reddy M.V., Kang S.M., Yoo S., Woo S.S., Kim D.W. Amino-polystyrene supported hexaethylene glycol-bridged ionic liquid as an efficient heterogeneous catalyst for water-mediated nucleophilic hydroxylation // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. – P. 9435–9442.
34. Leng Y., Liu J., Jiang P., Wang J. Organometallic-polyoxometalate hybrid based on V-Schiff base and phosphovanadomolybdate as a highly effective heterogeneous catalyst for hydroxylation of benzene // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 239. – P. 1–7.
35. Wang Y.-F., Xu B.-H., Du Y.-R., Zhang S.-J. Heterogeneous cyclization of sorbitol to isosorbide catalyzed by a novel basic porous polymer-supported ionic liquid // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 457. – P. 59–66.
36. García-Suárez E.J., Moriel P., Menéndez-Vázquez C., Montes-Morán M.A., García A.B. Carbons supported bio-ionic liquids: Stability and catalytic activity // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – Vol. 144. – P. 205–208.
37. Erto A., Silvestre-Albero A., Silvestre-Albero J., Rodríguez-Reinoso F., Balsamo M., Lancia A., Montagnaro F. Carbon-supported ionic liquids as innovative adsorbents for CO<sub>2</sub> separation from synthetic flue-gas // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 448. – P. 41–50.
38. Lee S., Shin J.Y., Lee S.-G. Ionic CNT-supported Ru-carbene complex for recyclable ring-closing metathesis // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – Vol. 54. – № 7. – P. 684–687.
39. Latos P., Wolny A., Chrobok A. Supported Ionic Liquid Phase Catalysts Dedicated for Continuous Flow Synthesis // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – P. 2106.
40. Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley, N. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 326. – P. 151–161.
41. Beier M.J., Andanson J.-M., Mallat T., Krumeich F., Baiker A. Ionic Liquid-Supported Pt Nanoparticles as Catalysts for Enantioselective Hydrogenation // *ACS Catalysis*. – 2012. – Vol. 2. – № 3. – P. 337–340.
42. Manojkumar K., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. A short review on stable metal nanoparticles using ionic liquids, supported ionic liquids, and poly(ionic liquids) // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – Vol. 18. – P. 103.
43. Mondal A., Das A., Adhikary B., Mukherjee D.K. Palladium nanoparticles in ionic liquids: reusable catalysts for aerobic oxidation of alcohols // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – Vol. 16. – P. 2366.

44. Fatimah I., Fadillah G., Sagadevan S., Oh W.-C., Ameta K.L. Mesoporous Silica-Based Catalysts for Biodiesel Production: A Review // *ChemEngineering*. – 2023. – Vol. 7. – P. 56.
45. Wolny A., Chrobok A. Silica-Based Supported Ionic Liquid-like Phases as Heterogeneous Catalysts // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – P. 5900.
46. Pandey D.K., Jadav D., Patil T., Dharaskar S., Tsunaji N., Kumar R., Singh D.K., Bandyopadhyay M. Ordered mesoporous silica matrices supported ionic liquids for efficient CO<sub>2</sub> separation from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture: Experimental and theoretical investigation // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 368. – P. 120569.
47. Barik B., Kumar A., Nayak P.S., Achary L.S.K., Rout L., Dash P. Ionic liquid assisted mesoporous silica-graphene oxide nanocomposite synthesis and its application for removal of heavy metal ions from water // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Vol. 239. – P. 122028.
48. Sanchora P., Pandey D.K., Rana D., Materny A., Singh D.K. Impact of Size and Electronegativity of Halide Anions on Hydrogen Bonds and Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – Vol. 123. – № 23. – P. 4948–4963.
49. Tripathi A.K., Singh R.K. Immobilization induced molecular compression of ionic liquid in ordered mesoporous matrix // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2018. – Vol. 51. – № 7. – P. 075301.
50. Tripathi A.K., Verma Y.L., Singh R.K. Thermal, electrical and structural studies on ionic liquid confined in ordered mesoporous MCM-41 // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – № 47. – P. 23809–23820.
51. Gupta A.K., Verma Y.L., Singh R.K., Chandra S. Studies on an Ionic Liquid Confined in Silica Nanopores: Change in T<sub>g</sub> and Evidence of Organic–Inorganic Linkage at the Pore Wall Surface // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – № 3. – P. 1530–1539.
52. Vafaezadeh M., Fattahi A. Interaction of ionic liquids with the surface of silica gel using nanocluster approach: a combined density functional theory and experimental study // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 27. – № 2. – P. 163–167.
53. Wang Z., Pameté E., Chojnacka A., Pourhosseini S.E.M., Ratajczak P., Béguin F. Effect of oxygenated functionalities on the phase transitions of an ionic liquid confined in a mesoporous carbon host // *Carbon*. – 2023. – Vol. 202. – P. 571–582.

54. Hu Y. L., Fang D. Preparation of silica supported ionic liquids for highly selective hydroxylation of aromatics with hydrogen peroxide under solvent-free conditions // *Journal of the Mexican Chemical Society*. – 2016. – Vol. 60. – P. 207–217.
55. Csendes Z., Brünig J., Yigit N., Rupprechter G., Bica-Schröder K., Hoffmann H., Kirchner K. Influence of the Ionic Liquid on the Activity of a Supported Ionic Liquid Phase FeII Pincer Catalyst for the Hydrogenation of Aldehydes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 2019. – P. 3503–3510.
56. Sanaeishoar H., Sabbaghan M., Mohave F. Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 217. – P. 219–224.
57. Yao J., Sheng M., Bai S., Su H., Shang H., Deng H., Sun J. Ionic Liquids Grafted Mesoporous Silica for Chemical Fixation of CO<sub>2</sub> to Cyclic Carbonate: Morphology Effect // *Catalysis Letters*. – 2022. – Vol. 152. – P. 781–790.
58. Vucetic N., Virtanen P., Nuri A., Mattsson I., Aho A., Mikkola J.-P., Salmi T. Preparation and characterization of a new bis-layered supported ionic liquid catalyst (SILCA) with an unprecedented activity in the Heck reaction // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 371. – P. 35–46.
59. Basnar B., Litschauer M., Abermann S., Bertagnolli E., Strasser G., Neouze M. A. Layer-by-layer assembly of titania nanoparticles based ionic networks // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – P. 361–363.
60. Norouzi M., Elhamifar D. Ionic liquid-modified magnetic mesoporous silica supported tungstate: A powerful and magnetically recoverable nanocatalyst // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol. 176. – P. 107308.
61. Kakiage K., Yamamura M., Fujimura E., Kyomen T., Unno M., Hanaya M. High performance of Si–O–Ti bonds for anchoring sensitizing dyes on TiO<sub>2</sub> electrodes in dye-sensitized solar cells evidenced by using alkoxy-silylazobenzenes // *Chemistry Letters*. – 2010. – Vol. 39. – № 3. – P. 260–262.
62. Lakhani P., Bhandari D., Modi C.K. Silica-supported ionic liquids as versatile catalysts: A case study // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 408. – P. 125306.
63. Valkenberg M.H., de Castro C., Hölderich W.F. Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials // *Topics in Catalysis*. – 2000. – Vol. 14. – P. 139–144.
64. Valkenberg M.H., de Castro C., Hölderich W.F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports // *Green Chemistry*. – 2002. – Vol. 4. – P. 88–93.

65. Hagiwara H., Sekifuji M., Hoshi T., Qiao K., Yokoyama C. Synthesis of Bis(indolyl)methanes Catalyzed by Acidic Ionic Liquid Immobilized on Silica (ILIS) // *Synlett.* – 2007. – Vol. 08. – P. 1320–1322.
66. Qiao K., Hagiwara H., Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2006. – Vol. 246. – P. 65–69.
67. Hagiwara H., Sekifuji M., Hoshi T., Suzuki T., Quanxi B., Qiao K., Yokoyama C. Sustainable Conjugate Addition of Indoles Catalyzed by Acidic Ionic Liquid Immobilized on Silica // *Synlett.* – 2008. – Vol. 4. – P. 608–610.
68. Liu S., Shang J., Zhang S., Yang B., Deng Y. Highly efficient trimerization of isobutene over silica supported chloroaluminate ionic liquid using C<sub>4</sub> feed // *Catalysis Today.* – 2013. – Vol. 200. – P. 41–48.
69. Siewniak A., Forajter A., Szymańska K. Mesoporous Silica-Supported Ionic Liquids as Catalysts for Styrene Carbonate Synthesis from CO<sub>2</sub> // *Catalysts.* – 2020. – Vol. 10. – № 11. – P. 1363.
70. Al-Qaisi F.M., Qaroush A.K., Assaf K.I., Eftaiha A.F., Okashah I.K., Smadi A.H., Alsoubani F., Barham A.S., Repo T. Sustainable synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> using zinc adeninium bromide as a biorenewable catalyst // *Inorganica Chimica Acta.* – 2023. – Vol. 557. – P. 121716.
71. Jasiak K., Siewniak A., Kopczyńska K., Chrobok A., Baj S. Hydrogensulphate ionic liquids as an efficient catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* – 2016. – Vol. 91. – № 11. – P. 2827–2833.
72. Siewniak A., Forajter A., Szymańska K. Mesoporous silica-supported ionic liquids as catalysts for styrene carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> // *Catalysts.* – 2020. – Vol. 10. – P. 1363.
73. Hunger L., Al Sheakh L., Fritsch S., Villinger A., Ludwig R., Harville P., Moss O., Lachowicz A., Johnson M.A. Spectroscopic evidence for doubly hydrogen-bonded cationic dimers in the solid, liquid, and gaseous phases of carboxyl-functionalized ionic liquids // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2024. – Vol. 128. – № 22. – P. 5463–5471.
74. Bai S., Hu X., Sun J., Ren B. Preparation and characterization of Ti supported bimodal mesoporous catalysts using a self-assembly route combined with a ship-in-a-bottle method // *New Journal of Chemistry.* – 2014. – Vol. 38. – № 5. – P. 2128–2134.

75. Luo Z., Wang J., He Y., Ao Q., Deng Q., Zeng Z., Wang H., Deng S. A stable Zn-based metal–organic framework as an efficient catalyst for carbon dioxide cycloaddition and alcoholysis at mild conditions // *Catalysis Letters*. – 2020. – Vol. 150. – P. 1408–1417.
76. Qin L., Ji Y., Ding T., Liu B., Wang R., Ji L., Gao G. Poly(ionic liquid)s-Supported N-Heterocyclic Carbene Silver Complexes for the Cycloaddition of CO<sub>2</sub> with Epoxides // *Catalysis Letters*. – 2020. – Vol. 150. – P. 1196–1203.
77. Zhen B., Jiao Q., Wu Q., Li H. Catalytic performance of acidic ionic liquid-functionalized silica in biodiesel production // *Journal of Energy Chemistry*. – 2014. – Vol. 23. – № 1. – P. 97–104.
78. Wang W., Wang D., Yang Q., An H., Zhao X., Wang Y. Silica-immobilized acid ionic liquid: An efficient catalyst for pentanal self-condensation // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2020. – Vol. 95. – P. 2964–2972.
79. Seddighi M., Shirini F., Mamaghani M. Brønsted acidic ionic liquid supported on rice husk ash (RHA-[pmim]HSO<sub>4</sub>): A highly efficient and reusable catalyst for the synthesis of 1-(benzothiazolylamino)phenylmethyl-2-naphthols // *Comptes Rendus Chimie*. – 2015. – Vol. 18. – № 5. – P. 573–580.
80. Shirini F., Seddighi M., Mamaghani M. Brønsted acidic ionic liquid supported on rice husk ash (RHA-[pmim]HSO<sub>4</sub>): a highly efficient and reusable catalyst for the formylation of amines and alcohols // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – P. 50631–50638.
81. Dou Q., Liu L., Yang B., Lang J., Yan X. Silica-grafted ionic liquids for revealing the respective charging behaviors of cations and anions in supercapacitors // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – P. 2188.
82. Soengas R., Navarro Y., Iglesias M.J., López-Ortiz F. Immobilized Gold Nanoparticles Prepared from Gold(III)-Containing Ionic Liquids on Silica: Application to the Sustainable Synthesis of Propargylamines // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – P. 2975.
83. Dhar A., Siva Kumar N., Khimani M., Al-Fatesh A.S., Ibrahim A.A., Fakeeha A.H., Patel H., Vekariya R.L. Silica-immobilized ionic liquid Brønsted acids as highly effective heterogeneous catalysts for the isomerization of n-heptane and n-octane // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – P. 15282–15292.
84. Смоликов М. Д., Джикия О. В., Казанцев К. В., Киреева Т. В., Белый А. С. Катализаторы Pd/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для изомеризации n-гексана // *Катализ в промышленности*. – 2018. – Т. 18. – № 3. – P. 48–53.

85. Ibragimov A.A., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N. Isomerization of light alkanes catalyzed by ionic liquids: An analysis of process parameters // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 47. – P. 66–70.
86. Chrobok A., Baj S., Pudło W., Jarzębski A. Supported hydrogensulfate ionic liquid catalysis in Baeyer–Villiger reaction // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 366. – № 1. – P. 22–28.
87. Fatima S., Zahoor A.F., Khan S.G., Naqvi S.A.R., Hussain S.M., Nazeer U., Mansha A., Ahmad H., Chaudhry A.R., Irfan A. Baeyer–Villiger oxidation: a promising tool for the synthesis of natural products: a review // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14. – № 32. – P. 23423–23458.
88. Parmar R., Lakhani P., Bhandari D., Kane S., Goutam U.K., Modi C.K. Harnessing bimetallic oxide nanoparticles on ionic liquid functionalized silica for enhanced catalytic performance // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2024. – Vol. 1008. – P. 123073.
89. Gouadria S., Almoneef M.M., Alshammari M.S., Alanazi A.F., Omri K. Nickel doping effect on structure and ac conductivity of resorcinol formaldehyde/SiO<sub>2</sub>-Ni nanocomposites synthesized by sol–gel process // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – Vol. 31. – P. 21540–21547.
90. Mahtabani A., Rytöluoto I., Anyszka R., He X., Saarimäki E., Lahti K., Paajanen M., Dierkes W., Blume A. On the Silica Surface Modification and Its Effect on Charge Trapping and Transport in PP-Based Dielectric Nanocomposites // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2020. – Vol. 2. – № 8. – P. 3148–3160.
91. Changmai B., Vanlalveni C., Ingle A.P., Bhagat R., Rokhum S.L. Widely used catalysts in biodiesel production: a review // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – P. 41625–41679.
92. Farokhi G., Saidi M., Najafabadi A.T. Application of spinel Type Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocatalysts for biodiesel production from neem seed oil: Catalytic performance evaluation and optimization // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Vol. 192. – P. 116035.
93. Lee J.W.Y., Chia W.Y., Ong W.-J., Cheah W.Y., Lim S.S., Chew K.W. Advances in catalytic transesterification routes for biodiesel production using microalgae // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. – 2022. – Vol. 52. – P. 102336.
94. Shaah M.A., Hossain M.S., Allafi F., Ab Kadir M.O., Ahmad M.I. Biodiesel production from candlenut oil using a non-catalytic supercritical methanol transesterification process: optimization, kinetics, and thermodynamic studies // *RSC Advances*. – 2022. – Vol. 12. – P. 9845–9861.

95. Sudalai S., Vairaprakash P., Devanesan M.G., Arumugam A. Sustainable biodiesel production from *Madhuca indica* oil using a functionalized industrial waste as a catalyst: Ready to scale-up approach // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Vol. 193. – P. 116233.
96. Veljković V.B., Biberdžić M.O., Banković-Ilić I.B., Djalović I.G., Tasić M.B., Nježić Z.B., Stamenković O.S. Biodiesel production from corn oil: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 91. – P. 531–548.
97. Dougher M., Soh L., Bala A.M. Techno-Economic Analysis of Interesterification for Biodiesel Production // *Energy & Fuels*. – 2023. – Vol. 37. – № 4. – P. 2912–2925.
98. Ishola N.B., Epelle E.I., Betiku E. Machine learning approaches to modeling and optimization of biodiesel production systems: State of art and future outlook // *Energy Conversion and Management: X*. – 2024. – Vol. 23. – P. 100669.
99. Sajjad N., Orfali R., Perveen S., Rehman S., Sultan A., Akhtar T., Nazir A., Muhammad G., Mehmood T., Ghaffar S., Al-Taweel A., Jilani M.I., Iqbal M. Biodiesel Production from Alkali-Catalyzed Transesterification of *Tamarindus indica* Seed Oil and Optimization of Process Conditions // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – P. 3230.
100. Manimaran R., Mohanraj T., Prabakaran S. Biodegradable waste-derived biodiesel as a potential green fuel: Optimization of production process and its application in diesel engine // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Vol. 192. – P. 116078.
101. Pan H., Xia Q., Li H., Wang Y., Shen Z., Wang Y., Li L., Li X., Xu H., Zhou Z., Yang S. Direct production of biodiesel from crude *Euphorbia lathyris* L. Oil catalyzed by multifunctional mesoporous composite materials // *Fuel*. – 2022. – Vol. 309. – P. 122172.
102. Zhang Y., Sun S. A review on biodiesel production using basic ionic liquids as catalysts // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Vol. 202. – P. 117099.
103. Goh B.H.H., Ong H.C., Chong C.T., Chen W.-H., Leong K.Y., Tan S.X., Lee X.J. Ultrasonic assisted oil extraction and biodiesel synthesis of Spent Coffee Ground // *Fuel*. – 2020. – Vol. 261. – P. 116121.
104. Singh D., Sharma D., Soni S.L., Inda C.S., Sharma S., Sharma P.K., Jhalani A. A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines: 3rd generation cleaner feedstock // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 307. – P. 127299.
105. Fonseca J.M., Teleken J.G., de Cinque Almeida V., da Silva C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – Vol. 184. – P. 205–218.

106. Jayakumar M., Karmegam N., Gundupalli M.P., Bizuneh Gebeyehu K., Tessema Asfaw B., Chang S.W., Ravindran B., Kumar Awasthi M. Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review // *Bioresource Technology*. – 2021. – Vol. 331. – P. 125054.
107. Zhang Q., Hu Y., Li S., Zhang M., Wang Y., Wang Z., Peng Y., Wang M., Li X., Pan H. Recent advances in supported acid/base ionic liquids as catalysts for biodiesel production // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – Vol. 10. – P. – 999607.
108. Sangeetha B., Mohana Priya S., Pravin R., Tamilarasan K., Baskar G. Process optimization and technoeconomic assessment of biodiesel production by one-pot transesterification of *Ricinus communis* seed oil // *Bioresource Technology*. – 2023. – Vol. 376. – P. 128880.
109. Brzeczek-Szafran A., Więclawik J., Barteczko N., Szelwicka A., Byrne E., Kolanowska A., Swadźba Kwaśny M., Chrobok A. Protic ionic liquids from di- or triamines: even cheaper Brønsted acidic catalysts // *Green Chemistry*. – 2021. – Vol. 23. – P. 4421–4429.
110. Zeng X., Wang L., Wang J. Silica-supported morpholine alkaline ionic liquid catalysts for preparation of biodiesel // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 99. – P. 1307–1315.
111. Zeng X., Wang L., Wang J. Silica-supported morpholine alkaline ionic liquid catalysts for preparation of biodiesel // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 99. – № 6. – P. 1307–1315.
112. Reinoso D.M., Ferreira M.L., Tonetto G.M. Study of the reaction mechanism of the transesterification of triglycerides catalyzed by zinc carboxylates // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – Vol. 377. – P. 29–41.
113. Tongmei Z., Weimin L., Qiang Z., Qingrui X., Cheng C., Long C. Transesterification of biodiesel catalyzed by a novel alkaline ionic liquid // *Journal of Fuel*. – 2014. – Vol. 42. – № 2. – P. 200–206.
114. Luo H., Fan W., Li Y., Nan G. Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel // *Bioresource Technology*. – 2013. – Vol. 140. – P. 337–341.
115. Zhang H., Li H., Pan H., Wang A., Xu C., Yang S. Magnetically recyclable basic polymeric ionic liquids for efficient transesterification of *Firmiana platanifolia* L.f. oil into biodiesel // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – Vol. 153. – P. 462–472.
116. Qian W., Texter J., Yan F. *Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications* // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46. – № 4. – P. 1124–1159.

117. Wieszczycka K., Filipowiak K., Wojciechowska I., Buchwald T., Siwińska-Ciesielczyk K., Strzemiecka B., Jesionowski T., Voelkel A. Novel highly efficient ionic liquid-functionalized silica for toxic metals removal // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 265. – P. 118483.
118. Dokhaee Z., Ghiaci M., Farrokhpour H., Buntkowsky G., Breitzke H. SBA-15-Supported Imidazolium Ionic Liquid through Different Linkers as a Sustainable Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates: A Kinetic Study and Theoretical DFT Calculations // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59. – № 28. – P. 12632–12644.
119. Jadhav A.H., Thorat G.M., Lee K., Lim A.C., Kang H., Seo J.G. Effect of anion type of imidazolium based polymer supported ionic liquids on the solvent free synthesis of cycloaddition of CO<sub>2</sub> into epoxide // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 265. – P. 56–67.
120. Liu M., Gao K., Liang L., Sun J., Sheng L., Arai M. Experimental and theoretical insights into binary Zn-SBA-15/KI catalysts for the selective coupling of CO<sub>2</sub> and epoxides into cyclic carbonates under mild conditions // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6. – № 16. – P. 6406–6416.
121. Aresta M. My journey in the CO<sub>2</sub>-chemistry wonderland // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – Vol. 334. – P. 150–183.
122. Kar S., Kothandaraman J., Goeppert A., Prakash G.K.S. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2018. – Vol. 23. – P. 212–218.
123. Yuan G., Qi C., Wu W., Jiang H. Recent advances in organic synthesis with CO<sub>2</sub> as C<sub>1</sub> synthon // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2017. – Vol. 3. – P. 22–27.
124. Gao X., Liu M., Lan J., Liang L., Zhang X., Sun J. Lewis Acid–Base Bifunctional Crystals with a Three-Dimensional Framework for Selective Coupling of CO<sub>2</sub> and Epoxides under Mild and Solvent-Free Conditions // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – Vol. 17. – № 1. – P. 51–57.
125. Cao T., Sun L., Shi Y., Hua L., Zhang R., Guo L., Zhu W., Hou Z. The Role of Inorganic Oxide Supports in Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 33. – P. 416–424.
126. Sun Z., Wang R. A critical review of catalytic oxidative desulfurization (COD) in petroleum-based liquid fuels // *Fuel*. – 2025. – Vol. 402. – P. 136031.

127. Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. Retracted article: Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review // *Catalysis Science & Technology*. – 2011. – Vol. 1. – P. 23.
128. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 153. – P. 1–68.
129. Bhadra B.N., Jhung S.H. Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based-derived catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol. 259. – P. 118021.
130. Jin X., Du X., Liu G., Jin B., Cao K., Chen F., Huang Q. Efficient destruction of basic organo-nitrogenous compounds in liquid hydrocarbon fuel using ascorbic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system under ambient condition // *Journal of Hazardous Materials*. – 2023. – Vol. 459. – P. 132242.
131. Tugrul Albayrak A., Tavman A. Sono-oxidative desulfurization of fuels using heterogeneous and homogeneous catalysts: A comprehensive review // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2022. – Vol. 83. – P. 105845.
132. Bertleff B., Haider M.S., Claußnitzer J., Korth W., Wasserscheid P., Jess A., Albert J. Extractive Catalytic Oxidative Denitrogenation of Fuels and Their Promoting Effect for Desulfurization Catalyzed by Vanadium Substituted Heteropolyacids and Molecular Oxygen // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – № 7. – P. 8099–8109.
133. Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen Removal from Oil: A Review // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – № 1. – P. 14–36.
134. Adhami M., Movahedirad S., Sobati M.A. Oxidative desulfurization of fuels using gaseous oxidants: a review // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2022. – Vol. 43. – № 6. – P. 685–712.
135. Dou S.-Y., Wang R. High-efficient utilization of gaseous oxidants in oxidative desulfurization based on sulfonated carbon materials // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – Vol. 235. – P. 107372.
136. Khalid H., Umar A., Saeed M.H., Nazir M.S., Akhtar T., Ikhlaq A., Ali Z., Hassan S.U. Advances in fuel oil desulfurization: A comprehensive review of polyoxometalate catalysts // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2025. – Vol. 141. – P. 32–45.
137. Xun S., Zhu W., Zheng D., Zhang L., Liu H., Yin S., Zhang M., Li H. Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels // *Fuel*. – 2014. – Vol. 136. – P. 358–365.

138. Zhang M., Zhu W., Xun S., Li H., Gu Q., Zhao Z., Wang Q. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with POM-based hybrid materials in ionic liquids // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 220. – P. 328–336.
139. Xiong J., Zhu W., Li H., Xu Y., Jiang W., Xun S., Liu H., Zhao Z. Immobilized fenton-like ionic liquid: Catalytic performance for oxidative desulfurization // *AIChE Journal*. – 2013. – Vol. 59. – № 12. – P. 4696–4704.
140. Mirante F., Gomes N., Corvo M.C., Gago S., Balula S.S. Polyoxomolybdate based ionic-liquids as active catalysts for oxidative desulfurization of simulated diesel // *Polyhedron*. – 2019. – Vol. 170. – P. 762–770.
141. Li X., Zhang J., Zhou F., Wang Y., Yuan X., Wang H. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel by hydrogen peroxide: Catalysis of  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  immobilized on the ionic liquid modified  $\text{SiO}_2$  // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 452. – P. 93–99.
142. Zhang M., Wang M., Yang J., Li H., Liu J., Chen X., Zhu W., Li H. Polyoxometalate-based silica-supported ionic liquids for heterogeneous oxidative desulfurization in fuels // *Petroleum Science*. – 2018. – Vol. 15. – P. 882–889.
143. Chen X., Zhang M., Wei Y., Li H., Liu J., Zhang Q., Zhu W., Li H. Ionic liquid-supported 3DOM silica for efficient heterogeneous oxidative desulfurization // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol. 5. – № 10. – P. 2478–2485.
144. Du Y., Zhou L., Guo Z., Du X., Lei J. Preparation of ordered meso/macroporous HPW/titania–silica catalyst for efficient oxidative desulfurization of model fuel // *Journal of Porous Materials*. – 2019. – Vol. 26. – P. 1069–1077.
145. Li X., Zhang L., Zheng Y., Zheng C.  $\text{SO}_2$  Absorption Performance Enhancement by Ionic Liquid Supported on Mesoporous Molecular Sieve // *Energy & Fuels*. – 2015. – Vol. 29. – № 2. – P. 942–953.
146. Jiang W., Dong L., Li H., Jia H., Zhu L., Zhu W., Li H. Magnetic supported ionic liquid catalysts with tunable pore volume for enhanced deep oxidative desulfurization // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 274. – P. 293–299.
147. Du Y., Zhou L., Liu Z., Guo Z., Wang X., Lei J. Designed formation of mesoscopical order of ionic liquid-based meso/macroporous Mo/TiO<sub>2</sub> materials for high-performance oxidative desulfurization // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 387. – P. 124056.
148. Bryzhin A.A., Buryak A.K., Gantman M.G., Zelikman V.M., Shilina M.I., Tarkhanova I.G. Heterogeneous Catalysts SILP with Phosphotungstic Acid for Oxidative

- Desulfurization: Effect of Ionic Liquid // *Kinetics and Catalysis*. – 2020. – Vol. 61. – P. 775–785.
149. Zuo P., Liu F., Zhang W., Yin X., Wang N., Mei Y., fang X., Qi P., Chen K., Zhang Z., Shen Y., Liu J., Liu Y. In situ preparing defect-rich molybdenum trioxide anchored on cobalt-embedded porous carbon nanosheets for efficient oxidative desulfurization of model fuel // *Separation and Purification Technology*. – 2025. – Vol. 360. – P. 131205.
150. Wu Q., Shi Q., Shang J., Wang M., Li H., Shi D., Zhao Y., Jiao Q. Synthesis of Surface-Active Heteropolyacid-Based Ionic Liquids and Their Catalytic Performance for Desulfurization of Fuel Oils // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5. – № 48. – P. 31171–31179.
151. Zhu W., Wang C., Li H., Wu P., Xun S., Jiang W., Chen Z., Zhao Z., Li H. One-pot extraction combined with metal-free photochemical aerobic oxidative desulfurization in deep eutectic solvent // *Green Chemistry*. – 2015. – Vol. 17. – № 4. – P. 2464–2472.
152. Акопян А. В., Есева Е. А., Поликарпова П. Д., Кедало А. А., Анисимов А. В. Окисление конденсированных производных тиофена в присутствии ионной жидкости с брэнстедовской кислотностью // *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. 2019. – Т. 60. – № 6. – С. 375–383.
153. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with  $H_3PMo_{12}O_{40}$  or  $H_3PW_{12}O_{40}$  in the oxidative desulfurization of fuels // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol. 257. – P. 117938.
154. Тарханова И. Г., Брыжин А. А., Анисимов А. В., Акопян А. В., Караханов Э. А. Гетерогенно-каталитические процессы окислительной десульфуризации с участием ионных жидкостей. Обзор // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2023. – Т. 508. – № 1. – С. 5–25.
155. Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Blanc F., Steiner A., Kozhevnikov I.V. Oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by polyoxometalate immobilized on phosphazene-functionalized silica // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 231. – P. 82–91.
156. Remeur C., Kelly C.B., Patel N.R., Molander G.A. Aminomethylation of Aryl Halides Using  $\alpha$ -Silylamines Enabled by Ni/Photoredox Dual Catalysis // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7. – № 9. – P. 6065–6069.
157. Khamaru K., Pal U., Shee S., Lo R., Seal K., Ghosh P., Maiti N.C., Banerji B. Metal-Free Activation of Molecular Oxygen by Quaternary Ammonium-Based Ionic Liquid: A Detail Mechanistic Study // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146. – № 10. – P. 6912–6925.

158. Vekariya R.L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 227. – P. 44–60.
159. Abbas T., Gonfa G., Lethesh K.C., Mutalib M.I.A., Abai M.B., Cheun K.Y., Khan E. Mercury capture from natural gas by carbon supported ionic liquids: Synthesis, evaluation and molecular mechanism // *Fuel*. – 2016. – Vol. 177. – P. 296–303.
160. de María, P. D. Deep eutectic solvents: Promising solvents and nonsolvent solutions for biocatalysis. *Environ. Friendly Synth. Using Ion. Liq.* 2014. – 67–86 pp.
161. Smiglak M., Pringle J.M., Lu X., Han L., Zhang S., Gao H., MacFarlane D.R., Rogers R.D. Ionic liquids for energy, materials, and medicine // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50. – P. 9228–9250.
162. Kolbeck C., Killian M., Maier F., Paape N., Wasserscheid P., Steinrück H.-P. Surface Characterization of Functionalized Imidazolium-Based Ionic Liquids // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – № 17. – P. 9500–9507.
163. Chen Y., Zhang Q., Zhang F., Li Z., Zhou Y., Qin Y., Xu L., Feng F., Wang Q., Zhang Q., Li X. Efficient catalysis of acetylene semi-hydrogenation through synergistic action of supported ionic liquid-nickel catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2024. – Vol. 681. – P. 119775.
164. Polesso B.B., Duczinski R., Bernard F.L., Ferrari H.Z., Luz M.D., Vecchia F.D., Menezes S.M.C.D., Einloft S. Imidazolium-based Ionic Liquids Impregnated in Silica and Alumina Supports for CO<sub>2</sub> Capture // *Materials Research*. – 2019. – Vol. 22. – Suppl1.
165. Latos P., Wolny A., Zdarta J., Ciesielczyk F., Jurczyk S., Jesionowski T., Chrobok A. Highly stable Lewis acidic trifluoroaluminate ionic liquid supported on silica and metallosilicates as an efficient catalyst for continuous flow aminolysis of epoxides // *Environmental Technology & Innovation*. – 2023. – Vol. 31. – P. 103164.
166. Díaz Velázquez H., Vega-Calleja K.V., Lipin R., Vandichel M., Quintero-Mondragón L.E., Castillo-Cervantes J.N., Hernández-Cortez J.G., Martínez-Palou R. Exploring a new silica-supported Brønsted-Lewis ionic liquid catalyst for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> and propylene oxide: A combined experimental and computational study // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2025. – Vol. 94. – P. 103048.
167. Domingo Huguet D., Gual A., Garcia-Valls R., Nogalska A. Supported Imidazolium-Based Ionic Liquids on a Polysulfone Matrix for Enhanced CO<sub>2</sub> Capture // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – P. 4865.

168. Alashkar A., Al-Othman A., Tawalbeh M., Qasim M. A Critical Review on the Use of Ionic Liquids in Proton Exchange Membrane Fuel Cells // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – P. 178.
169. Hao Y., Hao Y.-J., Ren J., Wu B., Wang X.-J., Zhao D., Li F.-T. Extractive catalytic oxidative mechanisms over [Hnmp]Cl[Hnmp]Cl x FeCl<sub>3</sub> ionic liquids towards the desulfurization of model oils // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 20. – P. 7725–7732.
170. Ivanin I.A., Ali-Zade A.G., Golubeva E.N., Zubanova E.M., Zelikman V.M., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. CuCl-based SILCs in the thiophene oxidation – Experimental and DFT-assisted study // *Molecular Catalysis*. – 2020. – Vol. 484. – P. 110727.
171. Lü H., Wang S., Deng C., Ren W., Guo B. Oxidative desulfurization of model diesel via dual activation by a protic ionic liquid // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 279. – P. 220–225.
172. Wang L., Wang H., Wang Y. Research of desulfurization of dibenzothiophene with SO<sub>3</sub>H-functionalized morpholine heteropolyacid ionic liquid catalyst // *Journal of Molecular Structure*. – 2020. – Vol. 1220. – P. 128779.
173. Safa M., Mokhtarani B., Mortaheb H.R., Tabar Heidar K., Sharifi A., Mirzaei M. Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Using a Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported on Silica Gel // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – № 9. – P. 10196–10205.
174. Tarkhanova I.G., Zelikman V.M., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Tkachev V.V., Korochentsev V.V., Shlyk D.H. Ti-Supported Oxide Coatings Based on MWO<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni): Plasma Electrolytic Synthesis, Characterization and Catalytic Properties in S, N-Heterocycles Peroxide Oxidation // *Molecules*. – 2025. – Vol. 30. – P. 1998.
175. Akopyan A., Eseva E., Polikarpova P., Kedalo A., Vutolkina A., Glotov A. Deep Oxidative Desulfurization of Fuels in the Presence of Brønsted Acidic Polyoxometalate-Based Ionic Liquids // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – P. 536.
176. Kumari S., Sengupta S. Multi-objective optimization of simultaneous oxidative desulfurization and denitrogenation of model fuel // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024. – Vol. 134. – P. 457–473.
177. Rezvani M.A., Hadi M., Mirsadri S.A. Synthesis of new nanocomposite based on nanoceramic and monosubstituted polyoxometalate, PMo<sub>11</sub>Cd@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 34. – № 10. – P. – e5882.

178. Kumari S., Sengupta S. Non-hydrogen processes for simultaneous desulfurization and denitrogenation of light petroleum fuels—an elaborative review // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – Vol. 28. – № 44. – P. 61873–61907.
179. Rezvani M.A., Khandan S. Synthesis and characterization of new sandwich-type polyoxometalate/nanoceramic nanocomposite,  $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4@ \text{FeTiO}_3$ , as a highly efficient heterogeneous nanocatalyst for desulfurization of fuel // *Solid State Sciences*. – 2019. – Vol. 98. – P. 106036.
180. Rezvani M.A., Khalafi N. Deep oxidative desulfurization of real fuel and thiophenic model fuels using polyoxometalate-based catalytic nanohybrid material // *Materials Today Communications*. – 2020. – Vol. 22. – P. 100730.
181. Kumari S., Saha B., Guha D., Sengupta S. Sequential Post-Synthetic Modification and Evaluation of Catalytic Activity of Hierarchically Porous Sulfated Geopolymer in the Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2021. – Vol. 25. – P. 206–221.
182. Kumari S., Sengupta S. Hierarchically Porous Sulfated Geopolymer Catalyst: Preparation and Performance Evaluation Towards Oxidative Denitrogenation // *Catalysis Letters*. – 2024. – Vol. 154. – P. 2932–2948.
183. Dana M., Sobati M.A., Shahhosseini S., Ansari A. Optimization of a continuous ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) process of diesel using response surface methodology (RSM) considering operating cost // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 28. – № 5. – P. 1384–1396.
184. Afzalinia A., Mirzaie A., Nikseresht A., Musabeygi T. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of liquid fuel by phosphotungstic acid encapsulated in a interpenetrating amine-functionalized Zn(II)-based MOF as catalyst // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2017. – Vol. 34. – P. 713–720.
185. Ghahremani H., Nasri Z., Eikani M.H. Application of response surface methodology (RSM) for optimizing and statistical analysis of ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) of an Iranian heavy crude oil // *Petroleum Science and Technology*. – 2024. – Vol. 42. – № 17. – P. 2192–2212.
186. Bhadra B.N., Baek Y.S., Kim S., Choi C.H., Jung S.H. Oxidative denitrogenation of liquid fuel over  $\text{W}_2\text{N}@ \text{carbon}$  catalyst derived from a phosphotungstic acid encapsulated metal–azolate framework // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 285. – P. 119842.
187. Subhan S., Muhammad Y., Sahibzada M., Subhan F., Tong Z. Studies on the Selection of a Catalyst–Oxidant System for the Energy-Efficient Desulfurization and

- Denitrogenation of Fuel Oil at Mild Operating Conditions // *Energy & Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – № 9. – P. 8423–8439.
188. Silva D.F., Faria R.G., Santos-Vieira I., Cunha-Silva L., Granadeiro C.M., Balula S.S. Simultaneous sulfur and nitrogen removal from fuel combining activated porous MIL-100(Fe) catalyst and sustainable solvents // *Catalysis Today*. – 2023. – Vol. 423. – P. 114250.
189. Nehra M., Dilbaghi N., Singhal N.K., Hassan A.A., Kim K.-H., Kumar S. Metal organic frameworks MIL-100(Fe) as an efficient adsorptive material for phosphate management // *Environmental Research*. – 2019. – Vol. 169. – P. 229–236.
190. Mirante F., Gomes N., Branco L.C., Cunha-Silva L., Almeida P.L., Pillinger M., Gago S., Granadeiro C.M., Balula S.S. Mesoporous nanosilica-supported polyoxomolybdate as catalysts for sustainable desulfurization // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – Vol. 275. – P. 163–171.
191. Granadeiro C.M., Ferreira P.M.C., Julião D., Ribeiro L.A., Valença R., Ribeiro J.C., Gonçalves I.S., De Castro B., Pillinger M., Cunha-Silva L., Balula S.S. Efficient Oxidative Desulfurization Processes Using Polyoxomolybdate Based Catalysts // *Energies*. – 2018. – Vol. 11. – № 7. – P. 1696.
192. Sutradhar M., Marques G., Soliman M.M.A., Guedes da Silva M.F.C., Flores D.S.S., Granadeiro C.M., Balula S.S., Pombeiro A.J.L., Alegria E.C.B.A. Vanadium(V) complexes supported on porous MIL-100(Fe) as catalysts for the selective oxidation of toluene // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2022. – Vol. 341. – P. 112091.
193. Zhang F., Shi J., Jin Y., Fu Y., Zhong Y., Zhu W. Facile synthesis of MIL-100(Fe) under HF-free conditions and its application in the acetalization of aldehydes with diols // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 259. – P. 183–190.
194. Nivetha R., Gothandapani K., Raghavan V., Jacob G., Sellappan R., Bhardwaj P., Pitchaimuthu S., Kannan A.N.M., Jeong S.K., Grace A.N. Highly Porous MIL-100(Fe) for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) in Acidic and Basic Media // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5. – № 30. – P. 18941–18949.
195. Simon M.A., Anggraeni E., Soetaredjo F.E., Santoso S.P., Irawaty W., Thanh T.C., Hartono S.B., Yuliana M., Ismadji S. Hydrothermal Synthesize of HF-Free MIL-100(Fe) for Isoniazid-Drug Delivery // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 16907.
196. Zhang B., Jiang Z., Li J., Zhang Y., Lin F., Liu Y., Li C. Catalytic oxidation of thiophene and its derivatives via dual activation for ultra-deep desulfurization of fuels // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 287. – P. 5–12.

197. Moheb-Aleaba Z., Khosravi-Nikou M.R. Extractive desulfurization of liquid hydrocarbon fuel using ionic liquids: Cationic and anionic selection through Principal Component Analysis and experimental study // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – Vol. 384. – P. 122211.
198. Mozrzymas A. Molecular connectivity indices for modeling the critical micelle concentration of cationic (chloride) Gemini surfactants // *Colloid and Polymer Science*. – 2017. – Vol. 295. – P. 75–87.
199. Todeschini R., Gramatica P., Provenzani R., Marengo E. Weighted holistic invariant molecular descriptors. Part 2. Theory development and applications on modeling physicochemical properties of polyaromatic hydrocarbons // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 1995. – Vol. 27. – № 2. – P. 221–229.
200. Todeschini R., Consonni V. *Molecular descriptors for chemoinformatics: volume I: alphabetical listing*. John Wiley & Sons. 2009 – 384 p.
201. Ahmed O.U., Mjalli F.S., Hadj-Kali M.K., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y. Measurements and prediction of ternary liquid–liquid equilibria for mixtures of IL + sulfur compound + hexadecane // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 421. – P. 16–23.
202. Ebrahimpoor Gorji A., Laakso J.-P., Alopaeus V., Uusi-Kyyny P. Towards the prediction of infinite dilution activity coefficient (IDAC) of methanol in ionic liquids (ILs) using QSPR-based COSMO descriptors: Considering temperature effect using machine learning // *Fuel*. – 2025. – Vol. 390. – P. 134674.
203. Wang Y.-Z., Li Z.-Z., Liu Z.-W., Shi X.-Y. Heterogenous carboxyl-functionalized bilayer ionic liquids/polyoxometalate catalysts for extractant-free oxidative desulfurization // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – Vol. 373. – P. 121245.
204. Li B., Ma W., Liu J., Han C., Zuo S., Li X. Synthesis of the well-ordered hexagonal mesoporous silicate incorporated with phosphotungstic acid through a novel method and its catalytic performance on the oxidative desulfurization reaction // *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 13. – № 1. – P. 101–105.
205. Zhang Y., Wang R. Synthesis of silica@C-dots/phosphotungstates core-shell microsphere for effective oxidative-adsorptive desulfurization of dibenzothiophene with less oxidant // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 234. – P. 247–259.
206. Nogueira L.S., Ribeiro S., Granadeiro C.M., Pereira E., Feio G., Cunha-Silva L., Balula S.S. Novel polyoxometalate silica nano-sized spheres: efficient catalysts for olefin oxidation and the deep desulfurization process // *Dalton Trans*. – 2014. – Vol. 43. – № 25. – P. 9518–9528.

207. Zeng X., Xiao X., Chen J., Wang H. Electron-hole interactions in choline-phosphotungstic acid boosting molecular oxygen activation for fuel desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol. 248. – P. 573–586.
208. Zhang G., Xie W., Guo L. Application of metal organic frameworks ZIF-8-based solid catalyst with hierarchical porous structure and Brønsted-Lewis dual acid sites ionic liquids for sustainable biodiesel production from acidic soybean oil // *Renewable Energy*. – 2024. – Vol. 237. – P. 121861.
209. Krasovskiy V.G., Chernikova E.A., Glukhov L.M., Kapustin G.I., Koroteev A.A. Effect of Hydroxyl Groups in a Cation Structure on the Properties of Ionic Liquids // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – Vol. 92. – P. 2379–2385.
210. Kong L., Li G., Wang X. Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Oxidation of Thiophene over TS-1 Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Under Mild Conditions // *Catalysis Letters*. – 2004. – Vol. 92. – P. 163–167.
211. Gorbunov V.S., Zelikman V.M., Ivanin I.A., Krasovsky V.G., Oskolok K.V., Popov A.G., Tarkhanova I.G. Catalytic Properties of Immobilized Imidazolium Phosphomolybdates in the Peroxide Oxidation of Sulfur- and Nitrogen-Containing Compounds: Influence of the Structure of the Cation // *Kinetics and Catalysis* – 2024. – vol. 65, № 3. – P. 242–250.
212. Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., M. Bettahar M., Launay S., Fournier M. Catalysis by 12-Molybdophosphates // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Vol. 164. – № 1. – P. 16–27.
213. Yu S., Xiong H.D., Eshun K., Yuan H., Li Q. Phase transition, effective mass and carrier mobility of MoS<sub>2</sub> monolayer under tensile strain // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 325. – P. 27–32. 212.
214. Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedorozov P.M., Rudnev V.S. Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 362. – P. 132–140.
215. Смолин, Р. А.; Елиманова, Г. Г.; Батыршин, Н. Н.; Харлампида, Х. Э. Каталитический распад пероксида водорода в присутствии оксо-пероксо соединений молибдена // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – Т. 15. – С. 57–60.
216. Ortiz-Bustos J., Pérez Y., Hierro I.D. Structure, stability, electrochemical and catalytic properties of polyoxometalates immobilized on choline-based hybrid

- mesoporous silica // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – Vol. 321. – P. 111128.
217. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C. Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels // *ACS Symposium Series*. – 2021. – Vol. 1. – P. 143–174.
218. Venturello C., Gambaro M. Selective oxidation of alcohols and aldehydes with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under two-phase conditions // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1991. – Vol. 56. – № 20. – P. 5924–5931.
219. Al-Shahrani F., Xiao T., Llewellyn S.A., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G., Green M.L.H. Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – Vol. 73. – № 3. – P. 311–316.
220. Chen L., Guo S., Zhao D. Oxidative Desulfurization of Simulated Gasoline over Metal Oxide-loaded Molecular Sieve // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2007. – Vol. 15. – № 4. – P. 520–523.
221. Gorbunov V.S., Bryzhin A.A., Popov A.G., Tarkhanova I.G. Immobilized Acid Catalysts in the Oxidation of Sulfur-Containing Compounds with Hydrogen Peroxide // *Petroleum Chemistry* – 2021. – Vol. 61. – № 12. – P. 858–868.
222. Langner R., Zundel G. FT-IR Investigation of Polarizable, Strong Hydrogen Bonds in Sulfonic Acid Sulfoxide, Phosphine Oxide, and Arsine Oxide Complexes in the Middle- and Far-Infrared Region // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – № 32. – P. 12214–12219.
223. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. – Москва, Россия: Издательство МГУ, 2012. – 54 с.
224. Nash K.L., Sully K.J., Horn A.B. Observations on the Interpretation and Analysis of Sulfuric Acid Hydrate Infrared Spectra // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – Vol. 105. – № 41. – P. 9422–9426.
225. Dong S., Li Y., Song Y., Zhi L. Synthesis, Characterization and Performance of Unsaturated Long-Chain Carboxybetaine and Hydroxy Sulfobetaine // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2013. – Vol. 16. – P. 523–529.
226. Cardellini F., Germani R., Cardinali G., Corte L., Roscini L., Spreti N., Tiecco M. Room temperature deep eutectic solvents of (1S)-(+)-10-camphorsulfonic acid and sulfobetaines: hydrogen bond-based mixtures with low ionicity and structure-dependent toxicity // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 31772–31786.

227. Kozhevnikov, I. Catalysts for Fine Chemical Synthesis. – WILEY, 2002. – 2 Vol. – 534 p.
228. Minenkova I.V., Emelyanov A.M., Tarkhanova I.G., Buryak A.K. Using Laser Desorption/Ionization to Study Heteropoly Acids // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98. – P. 742–750.
229. Tamura M., Shimizu K.-I., Satsuma A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 433. – P. 135–145.
230. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Санкт-Петербург, Россия: Иван Федоров, 2003. – 127 с.
231. Gorbunov V.S., Buryak A.K., Oskolok K.V., Popov A. G., Tarkhanova I.G. Supported Ionic Liquid Catalysts for the Oxidation of S- and N-Containing Compounds—The Effect of Bronsted Sites and Heteropolyacid Concentration // Catalysts – 2023. – Vol. 13, №4. – P. 664 - 678.
232. Tarkhanova I.G., Minenkova I.V., Gorbunov V.S., Zelikman V.M., Krasovskii V.G., Maslakov K.I., Buryak A.K. SILP Type Catalyst Based on  $H_3PMO_{12}O_{40}$ : Composition of Heteropolyanions According to Mass Spectrometry Data and Activity // Russian Journal of Physical Chemistry A – 2024. – Vol. 98. – № 12. – P.56-63.