

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЙ–КОБАЛЬТ И АЛЮМИНИЙ-НИКЕЛЬ,
АКТИВИРОВАННЫХ ЖИДКОЙ ЭВТЕКТИКОЙ ГАЛЛИЙ-ИНДИЙ,
С ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИДОМ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
МЕТАЛЛ-АЛЮМОХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

А.Б. Арбузов, В.А. Дроздов, Д.А. Шляпин, А.В. Лавренов

Алексей Борисович Арбузов, Владимир Анисимович Дроздов*

Лаборатория аналитических и физико-химических методов исследования, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Российская Федерация, 644040
E-mail: arbuzov1410@mail.ru, drozdov@ihcp.ru*

Дмитрий Андреевич Шляпин

Лаборатория катализаторов газохимических реакций, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Российская Федерация, 644040
E-mail: dash@ihcp.ru

Александр Валентинович Лавренов

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Российская Федерация, 644040
E-mail: direct@ihcp.ru

*Бинарные сплавы алюминия и металлов группы железа (кобальт, никель) после их активирования жидкометаллической эвтектикой галлий-индий за счет удаления пассивирующих оксидных слоев резко повышают реакционную способность по отношению к хлорорганическим соединениям. Соответствующие реакции приводят к образованию в качестве неорганических продуктов металл-алюмохлоридных комплексов, активных во многих практически важных каталитических реакциях жидкофазного превращения углеводородов: алкилирования, олигомеризации, изомеризации. Данный подход, ранее разработанный авторами для поликристаллического алюминия, представляет интерес в металлокомплексном катализе, так как формирование каталитических алюмохлоридных и металл-алюмохлоридных комплексов можно осуществлять непосредственно в реакционной среде, т.е. *in situ*. В настоящей работе методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии изучен локальный состав, структура и морфология приповерхностных слоев сплавов алюминий-кобальт и алюминий-никель, активированных жидкой эвтектикой галлий-индий, для установления физико-химических закономерностей динамики их взаимодействия при комнатных температурах с трет-бутилхлоридом. Методом инфракрасной спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения *in situ* исследовано формирование металл-хлоридных комплексов в межфазной области гетерогенной системы «активированный сплав – трет-бутилхлорид». Полученные результаты указывают на образование моно- и биядерных алюмохлоридных анионов, стабилизированных катионами кобальта и никеля. Предполагается, что формируемые ионные комплексы являются активными центрами в жидкофазных реакциях превращения углеводородов при невысоких температурах. Эти структуры существенно изменяют селективность каталитических процессов по сравнению с катализаторами на основе хлорида алюминия.*

Ключевые слова: алюминий-кобальт, алюминий-никель, эвтектика галлий-индий, активированные сплавы, трет-бутилхлорид, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, каталитические металл-алюмохлоридные комплексы

INTERACTION OF ALUMINUM-COBALT AND ALUMINUM-NICKEL ALLOYS ACTIVATED BY LIQUID GALLIUM-INDIUM EUTECTIC WITH *TERT*-BUTYL CHLORIDE FOR FORMATION OF CATALYTIC METAL - ALUMO-CHLORIDE COMPLEXES

A.B. Arbuzov, V.A. Drozdov, D.A. Shlyapin, A.V. Lavrenov

Aleksey B. Arbuzov, Vladimir A. Drozdov*

Laboratory of Analytical and Physicochemical Methods of Study, Institute of Hydrocarbons Processing of SB of RAS, Neftezhavodskaya st., 54, Omsk, 644040, Russia

E-mail: arbuzov1410@mail.ru, drozdov@ihcp.ru*

Dmitry A. Shlyapin

Laboratory of Catalysts for Gasochemical Reactions, Institute of Hydrocarbons Processing of SB of RAS, Neftezhavodskaya st., 54, Omsk, 644040, Russia

E-mail: dash@ihcp.ru

Alexander V. Lavrenov

Institute of Hydrocarbons Processing of SB of RAS, Neftezhavodskaya st., 54, Omsk, 644040, Russia

E-mail: direct@ihcp.ru

It is known that binary alloys of aluminum and metals of the iron group (cobalt, nickel) after their activation with the liquid eutectic gallium-indium by the removal of "passivating" oxide layers sharply increase the reactivity with respect to organochlorines. Corresponding reactions lead to the formation of metal – alumo - chloride complexes as inorganic products, which are active in many practically important catalytic reactions of liquid-phase conversion of hydrocarbons such as: alkylation, isomerization, oligomerization. This approach which was previously developed by the authors for the polycrystalline aluminum, is of interest in metal-complex catalysis since the formation of catalytic alumo-chloride and/or metal-alumo-chloride complexes can be carried out directly in the reaction medium, i.e. in situ. In this work, the local composition, structure and morphology of surface layers of aluminum-cobalt and aluminum-nickel alloys activated with liquid gallium-indium eutectic were studied using the methods of scanning electron microscopy and X-ray energy-dispersive spectrometry to determine the physicochemical regularities of the dynamics of their interaction with tert-butyl chloride at room temperatures. The formation of metal chloride complexes in the interphase area "activated alloy - tert-butyl chloride" was studied by ATR-FT-IR method in situ. The results obtained indicate that mono- and bi-nuclear alumo-chloride anions stabilized by cobalt and nickel cations are formed during the interaction. It is assumed that the ionic complex pairs formed are the active centers in liquid-phase reactions of hydrocarbons transformation at low temperatures. These structures are responsible for significantly change in the selectivity of catalytic processes compared to aluminum chloride catalyst.

Key words: aluminum-cobalt, aluminum-nickel, gallium-indium eutectic, alloys activation, *tert*-butyl chloride, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, catalytic metal-alumo-chloride complexes

Для цитирования:

Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Шляпин Д.А., Лавренов А.В. Взаимодействие сплавов алюминий–кобальт и алюминий–никель, активированных жидкой эвтектикой галлий–индий, с *tert*-бутилхлоридом для формирования каталитических металл–алюмохлоридных комплексов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9–10. С. 64–69

For citation:

Arbuzov A.B., Drozdov V.A., Shlyapin D.A., Lavrenov A.V. Interaction of aluminum-cobalt and aluminum-nickel alloys activated by liquid gallium-indium eutectic with *tert*-butyl chloride for formation of catalytic metal - alumo-chloride complexes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9–10. P. 64–69

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические каталитические комплексы на основе хлорида алюминия и солей переходных металлов группы железа (Co, Ni) эффективны в ряде реакций жидкофазного превращения углеводородов: изомеризации алканов, ал-

килировании изоалканов и аренов, олигомеризации алкенов и др. [1–5]. Предполагается, что усиление активности и селективности данных реакций обусловлено в значительной степени воздействием промотирующего катиона, участвующего в формировании активного центра [6].

Ранее нами был предложен подход по формированию *in situ* алюмохлоридных комплексов из металлического Al, активированного жидкой эвтектикой Ga-In, и *трет*-бутилхлорида, которые каталитически активны в жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами [7]. Данный подход был развит для бинарных активированных сплавов Al-Cu и Al-Fe с целью повышения селективности реакций алкилирования изобутана бутенами и олигомеризации этилена на медь-алюмохлоридных и железо-алюмохлоридных комплексах [8, 9]. Так как активирование сплавов Al-Co и Al-Ni жидкометаллической эвтектикой Ga-In протекает более эффективно, чем сплавов Al-Fe и Al-Cu, их применение в качестве предшественников соответствующих кобальт-алюмохлоридных и никель-алюмохлоридных каталитических комплексов представляет большой интерес [10, 11].

В настоящей работе исследовано *in situ* взаимодействие сплавов Al-M (M = Co, Ni), активированных жидкой эвтектикой системы Ga-In, с *трет*-бутилхлоридом для формирования каталитических металл-алюмохлоридных комплексов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Элементный и фазовый состав исходных сплавов Al-Co и Al-Ni, полученных механическим сплавлением, приведен в таблице. Видно, что при низком содержании второго элемента образуются фазы интерметаллидов состава Al_9Co_2 и Al_3Ni с их близким относительным содержанием.

Таблица

Элементный и фазовый состав исследуемых сплавов Al-Co и Al-Ni

Table. Elemental and phase composition of the studied Al-Co and Al-Ni alloys

Сплав Al-M	Относительное содержание фаз, % масс.	Содержание элементов, % масс.	
		M (Co, Ni)	Al
Al-Co	Al (82,1) Al_9Co_2 (17,9)	$5,58 \pm 0,04$	$94,0 \pm 1,80$
Al-Ni	Al (78,0) Al_3Ni (22,0)	$6,9 \pm 0,20$	$92,2 \pm 0,60$

Для активации сплавов Al-M жидкой эвтектикой Ga-In (содержание Ga 76 % масс., In 24 % масс.; $T_{пл.} = 16 \text{ }^\circ\text{C}$) были использованы образцы в форме пластинок с размерами 14×14 мм и толщиной 2 мм. Каплю эвтектики массой ~ 1 г наносили на пластинку сплава при комнатной

температуре ($21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), и для лучшего смачивания поверхность царапали металлической иглой. Время контакта эвтектики Ga-In со сплавами Al-Co и Al-Ni составляло 12-48 ч. Оставшуюся на поверхности образцов часть жидкой эвтектики удаляли батиновой тканью. Образцы сплавов взвешивали до и после активирования на аналитических весах с точностью до $\pm 0,1$ мг. Методика исследования процесса активирования Al-Co и Al-Ni сплавов непосредственно в камере сканирующего электронного микроскопа приведена в [12].

Для исследования реакционной способности активированных сплавов Al-Co и Al-Ni по отношению к *трет*-бутилхлориду был применен метод инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС-МНПВО) по методике *in situ* при $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ [13].

Перед проведением экспериментов по изучению динамики взаимодействия активированных сплавов Al-Co и Al-Ni с *трет*-бутилхлоридом поверхность исследуемых образцов была охарактеризована по фазовым и морфологическим характеристикам, а также по локальному элементному составу методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на электронном микроскопе JSM-6610LV, "JEOL" с приставкой INCAx-act, "Oxford Instruments".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения типичных участков поверхности образцов сплава Al-Co и Al-Ni после их активирования жидкой эвтектикой Ga-In.

По данным СЭМ-ЭДС активированные сплавы Al-Co и Al-Ni характеризуются гетерофазной поверхностью с выраженной морфологической неоднородностью. Так, отмечаются протяженные участки, содержащие поликристаллический Al с размерами частиц в диапазоне 25-110 мкм, и частицы интерметаллидов Al_9Co_2 и Al_3Ni с округлой или угловатой и пластинчатой формой, имеющие существенно меньшие размеры ~ 0,5-10 мкм. В рентгеновских спектрах, полученных с областей металлического алюминия, кроме основного сигнала от элемента Al дополнительно регистрировали слабые сигналы от элементов Co, Ni, Ga, In. Содержание Ga и In существенно отличалось от эвтектического, что связано с разрушением эвтектики при растекании ее по поверхности сплавов. Этот процесс сопровождается диффузией галлия в решетку алюминия и формированием металлического индия с размерами частиц до 20 мкм в межкристаллитной области. Важно подчеркнуть, что фазы интерметаллидов Al_9Co_2 , Al_3Ni при активировании сплавов химически и структурно не подвергаются воздействию компонентов эвтектики.

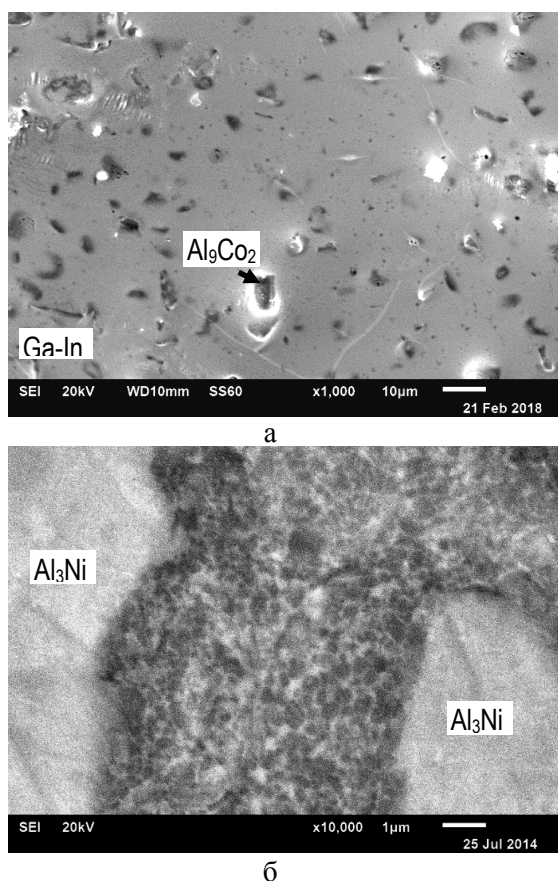


Рис. 1. ЭМ изображения поверхности сплавов Al-Co (а) и Al-Ni (б), активированных жидкой эвтектикой Ga-In
 Fig. 1. EM images of the surface of the Al-Co (a) and Al-Ni (б) alloys activated with liquid Ga-In eutectic

Таким образом, образование состояния «активированный сплав» Al-M (Co, Ni) определяется активированием областей поликристаллического Al, содержащего небольшие количества Co или Ni (~ 3 % масс.) за счет удаления жидкой эвтектикой Ga-In пассивирующей оксидной пленки (Al_2O_3 , Co_3O_4 , NiO) и диспергирования частиц сплава.

Взаимодействие активированных сплавов Al-M (Co, Ni) с жидким *трет*-бутилхлоридом при комнатной температуре (23 ± 2 °C) характеризуется разными индукционными периодами: для Al-Co ~ 4-5 ч, для Al-Ni ~ 30-35 ч. При этом с увеличением времени контакта реагентов визуально наблюдается выделение пузырьков газа, образование отдельной плотной и вязкой фазы смолистых соединений органического типа (по данным хромато-масс-спектрометрии это производные циклических диенов-1,3), локализующейся вблизи поверхности активированного сплава, а бесцветная в начале эксперимента жидкость приобретает красное окрашивание.

На рис. 2 представлены результаты ИКС-МНПВО *in situ* исследования динамики взаимодействия активированных сплавов Al-Co и Al-Ni с жидким *трет*-бутилхлоридом.

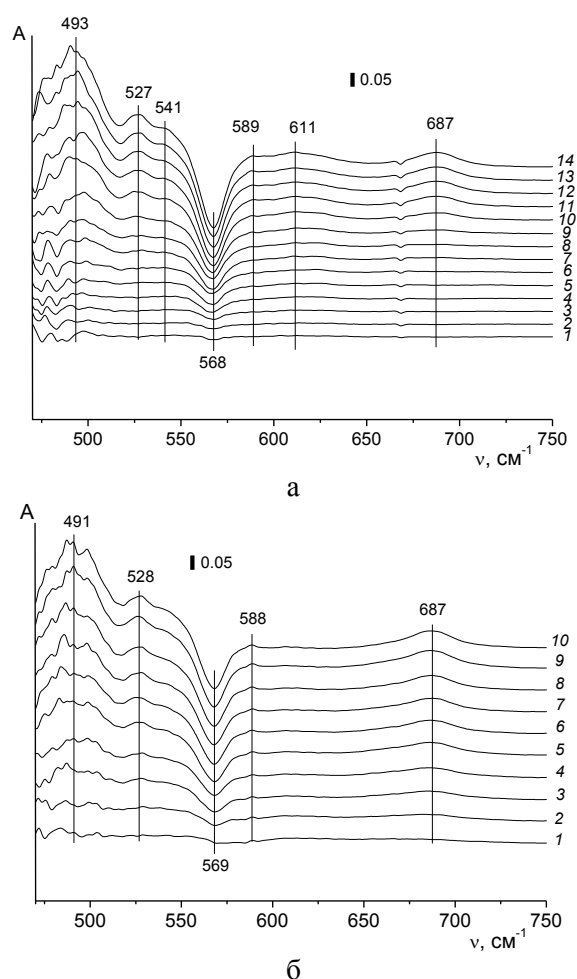


Рис. 2. ИК-спектры МНПВО *in situ* взаимодействия активированных жидкой эвтектикой Ga-In сплавов: Al-Co (а) и Al-Ni (б) с жидким *трет*-бутилхлоридом ($T = 23 \pm 2$ °C) Время контакта, мин: (а) 1 – 292, 2 – 376, 3 – 424, 4 – 462, 5 – 514, 6 – 564, 7 – 625, 8 – 653, 9 – 703, 10 – 767, 11 – 801, 12 – 829, 13 – 857, 14 – 924; (б) 1 – 2242, 2 – 2262, 3 – 2277, 4 – 2283, 5 – 2291, 6 – 2295, 7 – 2299, 8 – 2303, 9 – 2311, 10 – 2319

Fig. 2. Time variation of ATR-FT-IR spectra *in situ* of the interaction between activated Al-Co (a), Al-Ni (б) alloys by liquid Ga-In eutectic and *tert*-butyl chloride ($T = 23 \pm 2$ °C): (a) 1 – 292, 2 – 376, 3 – 424, 4 – 462, 5 – 514, 6 – 564, 7 – 625, 8 – 653, 9 – 703, 10 – 767, 11 – 801, 12 – 829, 13 – 857 and 14 – 924 min; (б) 1 – 2242, 2 – 2262, 3 – 2277, 4 – 2283, 5 – 2291, 6 – 2295, 7 – 2299, 8 – 2303, 9 – 2311, 10 – 2319 min

Установлено, что в ходе взаимодействия обоих сплавов Al-M (Co, Ni) с реагентом *трет*-бутилхлоридом в разностных ИК-спектрах МНПВО регистрируются полосы поглощения (п.п.) при $493-491$ cm^{-1} и $527-528$ cm^{-1} , которые соответственно относятся к валентным колебаниям связей Al-Cl тетраэдрического иона $AlCl_4^-$ и биядерного иона $Al_2Cl_7^-$ [14, 15]. Дополнительно появляется малоинтенсивная п.п. при $588-589$ cm^{-1} . Природу этой п.п. связывают с понижением симметрии тетраэдрического иона $AlCl_4^-$ [16, 17].

Кроме того, в ИК-спектрах появляются новые п.п. при 611 cm^{-1} и 541 cm^{-1} , которые, соответственно, характерны для колебаний связей Al-

Cl в молекулярной форме AlCl₃ и его комплексов с *трет*-бутилхлоридом [18, 19].

Важно подчеркнуть, что разупорядочение (понижение симметрии от T_d до C_{3v}) тетраэдрического иона AlCl₄⁻ может быть обусловлено наличием ионов кобальта и никеля в формирующихся анионных комплексах. Методом УФ-Вид-спектроскопии показано присутствие ионов Mⁿ⁺ (M = Co, Ni) в реакционной среде по комплексообразованию проб с ацетилацетоном. Так, зарегистрированы п.п. комплексов никеля (λ_{Ni} = 621, 575 нм) и кобальта (λ_{Co} = 373, 454, 485 нм) [20].

Таким образом, можно полагать, что при взаимодействии активированных сплавов с *трет*-бутилхлоридом образуются устойчивые моно- и биядерные металл-алюмохлоридные ионные пары, которые и являются активными центрами в жидкофазных реакциях превращения углеводородов при невысоких температурах. Такие структуры могут существенно изменять селективность каталитических процессов по сравнению с комплексами на основе хлорида алюминия.

ВЫВОДЫ

Методами СЭМ и ЭДС установлено, что сплавы Al-Co и Al-Ni с небольшим содержанием

второго компонента (5-7 % масс.) после активирования жидкой эвтектикой Ga-In являются гетерофазными системами с выраженной морфологической неоднородностью поверхности и полидисперсным составом частиц металлического Al и интерметаллидов Al₉Co₂, Al₃Ni.

Методом ИКС-МНПВО *in situ* установлено образование при взаимодействии активированных сплавов с *трет*-бутилхлоридом моно- и биядерных алюмохлоридных анионов, стабилизированных катионами кобальта и никеля, являющихся потенциальными активными центрами в жидкофазных реакциях алкилирования, изомеризации и олигомеризации углеводородов разных гомологических рядов и изучена динамика их образования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V. 46, проект V.46.2.5. (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8).

В работе применялись приборы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилина М.И., Бахареv Р.В., Смирнов В.В. Два направления низкотемпературной конверсии алканов на промотированном хлориде алюминия. *Докл. Академии наук*. 2005. Т. 401. № 6. С. 779-783.
2. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 373. № 1-2. P. 1-56. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008.
3. Белов Г.П. Каталитический синтез высших олефинов из этилена. *Катализ в промышленности*. 2014. № 3. С. 13-19.
4. Huang C., Liu Z., Xu C., Chen B., Liu Y. Effects of additives on the properties of chloroaluminate ionic liquids catalyst for alkylation of isobutane and butene. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 277. № 1-2. P. 41-43. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.08.019.
5. Тренихин М.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дроздов В.А., Лавренов А.В., Бубнов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К. Активированный алюминий: особенности получения и применения в синтезе катализаторов нефтехимии и нефтепереработки. *Росс. хим. журн.* 2007. Т. 51. № 4. С. 126-132.
6. Шилина М.И., Бахареv Р.В., Смирнов В.В. Формирование, ИК-спектры и строение полиядерных комплексов галогенидов алюминия и кобальта, активных в низкотемпературной конверсии алканов. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2008. № 11. С. 2209-2218.
7. Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Казаков М.О., Лавренов А.В., Тренихин М.В., Лихолобов В.А. Алкилирование изобутана бутенами в жидкой фазе на алюмохлоридных комплексах, полученных *in situ* из активированного алюминия и трет-бутилхлорида. *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 3. С. 372-376.

REFERENCES

1. Shilina M.I., Bakharev R.V., Smirnov V.V. Two Routes of Low-Temperature Conversion of Alkanes on Promoted Aluminum Chloride. *Doklady Physical Chemistry*. 2005. V. 401. N 2. P. 63-66. DOI: 10.1007/s10634-005-0027-2.
2. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 373. № 1-2. P. 1-56. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008.
3. Belov G.P. Catalytic Synthesis of Higher Olefins from Ethylene. *Catalysis in Industry*. 2014. V. 6. N 4. P. 266-272. DOI: 10.1134/S2070050414040047.
4. Huang C., Liu Z., Xu C., Chen B., Liu Y. Effects of additives on the properties of chloroaluminate ionic liquids catalyst for alkylation of isobutane and butene. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 277. № 1-2. P. 41-43. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.08.019.
5. Trenikhin M.V., Kozlov A.G., Nizovskii A.I., Drozdov V.A., Lavrenov A.V., Bubnov A.V., Finevich V.P., Duplyakin V.K. Activated Aluminum: Features of Production and Application in the Synthesis of Catalysts for Petrochemistry and Oil Processing. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. N 12. P. 2320-2327. DOI: 10.1134/S1070363207120377.
6. Shilina M.I., Bakharev R.V., Smirnov V.V. Aluminum halide-cobalt halide polynuclear complexes active in low-temperature conversion of alkanes: formation, molecular structures, and IR spectra. *Russ. Chem. Bull.* 2008. V. 57. N 11. P. 2251-2260. DOI: 10.1007/s11172-008-0316-0.
7. Arbuzov A.B., Drozdov V.A., Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Trenikhin M.V., Likholobov V.A. Liquid-phase isobutene alkylation with butenes over aluminum chloride complexes synthesized *in situ* from activated aluminum and tert-butyl chloride. *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. N 3. P. 357-362. DOI: 10.1134/S0023158412030020.

8. Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Шилова А.В., Киреева Т.В., Лавренов А.В. Особенности строения поверхности Al-Cu сплавов до и после их взаимодействия с жидкой эвтектикой Ga-In. *Физикохим. пов-ти и защита мат-лов*. 2015. Т. 51. № 4. С. 436-441.
9. Арбузов А.Б., Кудря Е.Н., Тренихин М.В., Дроздов В.А. Формирование *in situ* металл-хлоридных комплексов Al(Fe)/Cl и оценка их каталитических свойств в реакции олигомеризации этилена. *Журн. приклад. химии*. 2017. Т. 90. № 12. С. 1595-1599.
10. Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Муромцев И.В., Измайлов Р.Р., Киреева Т.В. Взаимодействие сплавов алюминий/кобальт с жидкой эвтектикой галлий/индий. *Журн. приклад. химии*. 2017. Т. 90. № 12. С. 1671-1677.
11. Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Леонтьева Н.Н., Шилова А.В., Киреева Т.В., Тренихин М.В., Лавренов А.В. Элементный и фазовый состав, морфология и химические особенности поверхности Al-Ni сплавов при взаимодействии с жидкой эвтектикой Ga-In. *Физикохим. пов-ти и защита мат-лов*. 2016. Т. 52. № 4. С. 407-411.
12. Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Титов А.Т., Низовский А.И., Лихолобов В.А. Структура и состав оксидной пленки алюминия при ее контакте с жидкой эвтектикой системы In-Ga. *Неорганич. материалы*. 2009. Т. 45. № 12. С. 1441-1445.
13. Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Лихолобов В.А., Тренихин М.В., Талзи В.П., Кудря Е.Н. Исследование *in situ* взаимодействия *tert*-бутилхлорида с алюминием, активированным жидкой эвтектикой In-Ga. *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 3. С. 375-379.
14. Fung Y.S., Chau S.M. Investigation of Lithium Chloride/Ambient-Temperature 1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride-Aluminum Chloride Ionic Liquids. 1. Ion Interactions in a Neutral Tetrachloroaluminate Melt. *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. N 9. P. 2371-2376. DOI: 10.1021/ic00113a018.
15. Дроздов В.А., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Лавренов А.В., Казаков М.О., Лихолобов В.А. Активированный алюминий: новые аспекты формирования и применения для *in situ* синтеза алюмохлоридных катализаторов превращения углеводов. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2011. Т. 19. № 1. С. 51-58.
16. Klæboe P., Rytter E., Sjøgren C.E. Infrared high temperature spectra of aluminium chloride and related species. *J. Molec. Struct.* 1984. V. 113. P. 213-226. DOI: 10.1016/0022-2860(84)80146-5.
17. Арбузов А.Б., Шилова А.В., Тренихин М.В., Дроздов В.А. Активирование сплавов Al-Fe жидкой эвтектикой Ga-In для формирования *in situ* каталитических алюмохлоридных комплексов. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2017. Т. 25. № 2. С. 135-139. DOI: 10.15372/KhUR20170203.
18. Шилина М.И., Бахарев Р.В., Петухова А.В., Смирнов В.В. Формирование и ИК-спектры ионных и донорно-акцепторных комплексов хлорида алюминия с *втор*- и *трет*-бутилхлоридами. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2005. № 1. С. 147-155.
19. Шилина М.И., Бахарев Р.В., Курамшина Г.М., Смирнов В.В. Криосинтез, строение и спектральные свойства комплексов хлорида алюминия с хлоридом кобальта (II): эксперимент и расчет. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2004. № 2. С. 284-292.
20. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир. 1987. Ч. 2. 448 с.
8. Arbuzov A.B., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Leont'eva N.N., Shilova A.V., Kireeva T.V., Lavrenov A.V. Features of the surface of Al-Cu alloys before and after reaction with liquid Ga-In eutectic. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. V. 51. N 4. P. 587-592. DOI: 10.1134/S2070205115040024.
9. Arbuzov A.B., Kudrya E.N., Trenikhin M.V., Drozdov V.A. In situ formation of Al(Fe)/Cl metal chloride complexes and evaluation of their catalytic properties in the reaction of ethylene oligomerization. *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 12. P. 1926-1930. DOI: 10.1134/S1070427217120059.
10. Arbuzov A.B., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Muromtsev I.V., Izmailov R.R., Kireeva T.V. Interaction of aluminum/cobalt alloys with liquid gallium/indium eutectic. *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 12. P. 1998-2003. DOI: 10.1134/S1070427217120151.
11. Arbuzov A.B., Drozdov V.A., Leont'eva N.N., Shilova A.V., Kireeva T.V., Trenikhin M.V., Lavrenov A.V. Elemental and phase composition, morphology and chemical features of the Al-Ni alloys in contact with liquid Ga-In Eutectic. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. V. 52. N 4. P. 653-657. DOI: 10.1134/S2070205116040043.
12. Arbuzov A.B., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Titov A.T., Nizovskii A.I., Likhobolov V.A. Structure and Composition of Aluminum Oxide Films in Contact with the Liquid In-Ga Eutectic. *Inorg. Materials*. 2009. V. 45. N 12. P. 1346-1350. DOI: 10.1134/S0020168509120073.
13. Arbuzov A.B., Drozdov V.A., Likhobolov V.A., Trenikhin M.V., Talsi V.P., Kudrya E.N. In Situ Study of the Interaction between *tert*-Butyl Chloride and Aluminum Activated with Liquid In-Ga Eutectic. *Kinetics and Catalysis*. 2010. V. 51. N 3. P. 354-358. DOI: 10.1134/S0023158410030043.
14. Fung Y.S., Chau S.M. Investigation of Lithium Chloride/Ambient-Temperature 1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride-Aluminum Chloride Ionic Liquids. 1. Ion Interactions in a Neutral Tetrachloroaluminate Melt. *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. N 9. P. 2371-2376. DOI: 10.1021/ic00113a018.
15. Drozdov V.A., Arbuzov A.B., Trenikhin M.V., Lavrenov A.V., Kazakov M.O., Likhobolov V.A. Activated Aluminium Oxide: New Aspects of the Formation and Application of the *in situ* Synthesis of Aluminium Chloride Catalysts for Hydrocarbon Conversion. *Chemistry for Sustainable Development*. 2011. V. 19. N 1. P. 45-52.
16. Klæboe P., Rytter E., Sjøgren C.E. Infrared high temperature spectra of aluminium chloride and related species. *J. Molec. Struct.* 1984. V. 113. P. 213-226. DOI: 10.1016/0022-2860(84)80146-5.
17. Arbuzov A.B., Shilova A.V., Trenikhin M.V., Drozdov V.A. Activation of Al-Fe Alloys by Liquid Ga-In Eutectics for the *in situ* Formation of Catalytic Aluminium Chloride Complexes. *Chemistry for Sustainable Development*. 2017. V. 25. N 2. P. 133-137. DOI: 10.15372/KhUR20170203.
18. Shilina M.I., Bakharev R.V., Petukhova A.V., Smirnov V.V. Generation and IR spectra of ionic and molecular complexes of aluminum chloride with *tert*- and *sec*-butyl chlorides. *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. N 1. P. 149-158. DOI: 10.1007/s11172-005-0231-6.
19. Shilina M.I., Bakharev R.V., Kuramshina G.M., Smirnov V.V. Cryosynthesis, structure, and spectroscopic properties of aluminum chloride-cobalt(II) chloride complexes: experiment and calculations. *Russ. Chem. Bull.* 2004. V. 53. N 2. P. 297-305. DOI: 10.1023/B:RUCB.0000030801.37941.0d.
20. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier. 1984. 938 p.

Поступила в редакцию (Received) 20.06.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 22.08.2018