

УДК 541(49+64):547.592.2

**КОМПЛЕКСЫ Rh(III) И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА
И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ГИДРИРОВАНИИ
ЦИКЛОГЕКСЕНА**

*Иацевич И. В., Огородников И. А., Фридман А. И.,
Нефедов В. И., Салынь Я. В.*

Изучены закономерности комплексообразования Rh(III) с полиэтиленимином. Показано, что полимерная природа лиганда определяет такие особенности процесса, как неравномерное распределение металла между макромолекулами, неоднородность координационных центров в комплексах, внутримолекулярный характер комплексообразования. Исследована каталитическая активность комплексов в реакции гидрирования циклогексена.

Широкий интерес к изучению металлокомплексных катализаторов, закрепленных на полимерных матрицах, обусловлен специфическими особенностями таких каталитических систем [1, 2]. Наряду с наиболее широко используемым фосфорилированным сополимером стирола с дивинилбензолом в качестве полимерной матрицы применяют и другие полимеры с координационно-активными функциональными группами, в частности полиэтиленимин (ПЭИ) [3, 4]. Наличие в молекуле ПЭИ аминогрупп, способных за счет комплексообразования связываться со многими соединениями каталитически активных металлов, в частности переходных металлов группы VIII [5], а также относительная простота модификации свойств самого ПЭИ делает его весьма перспективным объектом в качестве полимерной матрицы.

В настоящей работе исследована связь между закономерностями образования комплексов Rh(III) с ПЭИ и их каталитической активностью.

Использовали разветвленный ПЭИ с $\bar{M}_w=12\ 000$, коэффициентом полидисперсности 1,7 и степенью разветвления 0,225; алкилированный ПЭИ получали по методике работы [6]. Циклогексен получали дегидратацией циклогексанола над фосфорной кислотой по методике работы [7]. Непосредственно перед опытом циклогексен освобождали от перекисей обработкой сернистой кислотой, промывали водой и после высушивания над CaCl_2 перегоняли над Na. Обезвоженный этанол получали кипячением над CaO с последующей двукратной перегонкой; содержание воды не превышало 0,1–0,2%. Водород из баллона ($\text{H}_2=99,98\%$) пропускали через молекулярные сита 5 А. Для получения комплексов с ПЭИ использовали $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ТУ-6-09-2024-72).

Катализаторы готовили следующим образом: к раствору ПЭИ в этаноле при перемешивании при комнатной температуре прибавляли рассчитанное количество раствора соли металла в этаноле ($[\text{ПЭИ}]=0,08-0,8$, $[\text{RhCl}_3]=0,01-0,1$ моль/л). Равновесное содержание родия в комплексе достигалось через 2–3 сут и в дальнейшем не изменялось. Если реакцию комплексообразования проводить меньшее время, то получают комплексы с более низким, неравновесным отношением N:Rh. Образующийся комплекс нерастворим в этаноле.

Фазовое состояние и цвет комплексов меняются во времени и в зависимости от исходного соотношения N:Rh. Вначале образуется гелеобразная масса красного цвета, переходящая при перемешивании в тонкодисперсную суспензию. В зависимости от исходного соотношения N:Rh цвет комплексов изменяется от желтого до красно-коричневого.

Полученный продукт центрифугировали, промывали спиртом 3–4 раза и высушивали в вакууме при 80°. Содержание металла в комплексе определяли весовым методом путем сжигания в токе воздуха при 800° и последующего восстановления окисла водородом.

Гидрирование циклогексена (ЦГ) проводили в безводном этаноле на вакуумной установке при 20° и давлении водорода до $8 \cdot 10^4$ Па; $[\text{ЦГ}]=0,2-1,0$ моль/л. За ходом реакции следили по убыли давления водорода. После окончания опыта летучие компоненты реакционной смеси перемораживали в вакууме и к оставшемуся катализатору прибавляли новую порцию спирта и ЦГ для следующего опыта. На проточной

установке гидрирование ЦГ проводили в *n*-гептаноле при 20° и атмосферном давлении. Водород перед подачей в реактор насыщали парами ЦГ. Степень превращения ЦГ определяли хроматографически на колонке длиной 2 м, диаметром 3 мм, заполненной 20%-ным ПЭГ-600 на хромосорбе W.

Рентгеноэлектронные спектры снимали на спектрометре VIEE-15 с магниевым анодом в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Вещества наносили на липкую полиэтиленовую ленту. Калибровку спектров проводили по энергии 1s-электронов углерода (285,0 эВ) углеводородов, оседающих на поверхности образцов. Точность значений энергий связи электронов $\pm 0,1$ эВ.

Таблица 1

Состав и некоторые свойства комплексов Rh(III) – ПЭИ

Соотношение N:Rh		Доля ПЭИ, вошедшего в комплекс	Цвет комплекса	Содержание «активного» Rh, %	Каталитическая активность, моль H ₂ /г-атом Rh·мин	
в исходной смеси	в комплексе				средняя	в расчете на «активный» Rh
16,6	6,9	0,3	Желтый	0	0	0
10,0	7,1	0,5	»	0	0	0
8,0	7,3	0,6	»	0	0	0
6,0	6,0	1,0	»	0	0	0
5,2	5,0	1,0	Розовый	0	0	0
4,0	3,5	1,0	»	0	$3 \cdot 10^{-3}$	0
3,5	3,4	1,0	Светло-коричневый	1,5	0,5	33
3,0	3,2	1,0	»	8,6	2,7	31
2,5	2,8	1,0	»	18,0	7,0	39
2,0	2,4	1,0	Красно-коричневый	30,0	9,5	32
1,5	2,0	1,0	»	43,0	13,0	30
1,0	2,2	1,0	»	37,0	13,6	37

Изменение фазового состояния и цвета комплексов во времени свидетельствует о глубокой перестройке структуры образующихся в первый момент продуктов. Обычно полагают [5, 8], что нерастворимые комплексы полимер – металл образуются в результате сшивания макромолекул ионами металла. При этом плотность сшивки может быть столь значительной, что комплексы не набухают в растворителях. Однако такое объяснение для многих систем представляется сомнительным, что, в частности, относится и к комплексам Rh с ПЭИ.

Таблица 2

Энергии связи (эВ) 3d_{5/2}-электронов Rh, 2p-электронов Cl и 1s-электронов N в комплексах RhCl₃ с ПЭИ

N:Rh в комплексе	Rh3d _{5/2}	Cl2p	N1s	Примечание
RhCl ₃ ·4H ₂ O	310,5	199,2	—	
10,0	310,5	198,1	400,1	
2,4	309,9	198,5	400,7	
2,4	310,1; 307,7	198,4	400,8	Восстановлен в атмосфере H ₂
2,4	310,0; 307,7	198,4	400,8	После гидрирования ЦГ
2,4	309,5; 307,7	198,1	400,6	Комплекс RhCl ₃ с ПЭИ – C ₄ H ₈

Ранее нами было обнаружено [9], что при сшивании ПЭИ органическими дихлоридами и диэфирами значительная часть сшивающего агента расходуется не на образование межмолекулярных сшивок, а на внутримолекулярную циклизацию. При этом доля циклических структур возрастает с уменьшением расстояния между функциональными группами сшивающего агента и, например, для 1,2-дихлорэтана составляет 88% при проведении реакции в блоке. С разбавлением реакционной массы вклад циклизации становится подавляющим и сшивания ПЭИ может не происходить вообще.

Ион металла можно рассматривать как сшивающий агент минималь-

ной длины, осуществляющий преимущественно внутримолекулярную циклизацию ПЭИ. Действительно, внутримолекулярный характер комплексообразования ПЭИ, например, с ионами Ni(II), Co(II), Cu(II) и др. не вызывает сомнения. Эти комплексы не теряют своей растворимости даже после высушивания в вакууме. Естественно принять, что комплексообразование ПЭИ и Rh также протекает внутримолекулярно. Нерастворимость же комплексов родия с ПЭИ обусловлена, по-видимому, природой самого металла. Это предположение подтверждается и слабой растворимостью комплексов RhCl₃ с бутиламином. Заметим, что при внутримолекулярном комплексообразовании важную роль в формировании равновесной структуры комплекса должны играть конформационные факторы.

Комплексообразование Rh(III) с ПЭИ имеет кооперативный характер. При исходном соотношении N:Rh ~ 6–7 образуется равновесный комплекс желтого цвета, состав которого характеризуется тем же соотношением N:Rh, что и исходная смесь, при этом оба реагента полностью вовлекаются в комплексообразование. Комплекс с меньшим содержанием родия (N:Rh > 6–7) получить не удастся. С увеличением исходного соотношения N:Rh (табл. 1) образуется тот же равновесный желтый комплекс состава N:Rh ~ 6–7. При этом RhCl₃ полностью переходит в осадок, а в растворе остается избыток свободного ПЭИ. Резко выраженное неравномерное распределение металла между макромолекулами в реакции комплексообразования впервые наблюдали в работе [10].

Для интерпретации этого явления следует принимать во внимание два фактора: структуру ПЭИ, благоприятствующую образованию с металлом прочных пятичленных хелатных циклов, и склонность родия к гомофилизму [11]. Структурными единицами желтых комплексов, вероятно, являются родиевые кластеры, стабилизированные хелатными циклами. По мере накопления таких структур в макромолекуле их устойчивость повышается благодаря кооперативному эффекту вплоть до образования максимально возможного их количества. Это состояние, по-видимому, достигается при составе комплекса N:Rh ~ 6–7 и, несмотря на наличие свободных аминогрупп, дальнейшего образования устойчивых структур не происходит, очевидно, вследствие конформационных ограничений. Именно поэтому при исходных отношениях N:Rh ≥ 6–7 первоначально образовавшиеся красные комплексы Rh – ПЭИ переходят в результате перераспределения Rh между макромолекулами и перестройки внутримолекулярных комплексов в наиболее термодинамически выгодные желтые комплексы.

При исходных соотношениях $6 \geq N : Rh \geq 3$ реагенты полностью вовлекаются в комплексообразование так, что состав комплексов равен составу исходной смеси, а их окраска с увеличением содержания Rh изменяется от желтой до светло-коричневой. При дальнейшем обогащении исходной смеси родием только часть металла входит в комплекс, и эти комплексы имеют красно-коричневый цвет; при всех исходных соотношениях реагентов состав комплекса характеризуется величиной $N : Rh \geq 2,2-2,0$ (табл. 1).

В табл. 2 приведены данные об энергиях связи соответствующих электронов для Rh, Cl и N в желтых и красно-коричневых комплексах RhCl₃ с ПЭИ, полученные с помощью рентгеноэлектронных спектров. Положительные пики для 2p-электронов Cl (~198,3 эВ) свидетельствует о переходе ионов Cl⁻ во внешнюю координационную сферу [12]. Величина энергии связи 3d_{5/2} электронов Rh (~310 эВ) показывает, что Rh в желтых и в красно-коричневых комплексах сохраняет валентность 3⁺ [12]. Линии 1s-электронов N в спектрах желтых и красно-коричневых комплексов значительно уширены, что связано с неэквивалентностью атомов N ПЭИ в комплексах. В желтых комплексах присутствует значительное количество некоординированных с Rh аминогрупп. В красно-коричневых комплексах как энергии связей, так и ширины линий заметно выше. Это можно объяснить появлением протонированных атомов азота, так как комплексы приготовлены при избытке RhCl₃, в котором присутствует HCl, образующийся при гидролизе гигроскопичного RhCl₃.

Изложенные выше результаты позволили предположить, что комплек-

сы Rh — ПЭИ (во всяком случае, красно-коричневые) обладают значительной структурной неоднородностью. Такой вывод был подтвержден при исследовании каталитической активности комплексов в реакции гидрирования ЦГ. Свежеприготовленные красно-коричневые комплексы в условиях гидрирования изменяют окраску до темно-коричневой или черной. Как видно из рис. 1, свежеприготовленные комплексы слабо активны в реакции гидрирования. При повторном использовании комплекса в качестве катализатора его активность возрастает, а после трех-четырех циклов комплекс приобретает довольно высокую и стабильную активность.

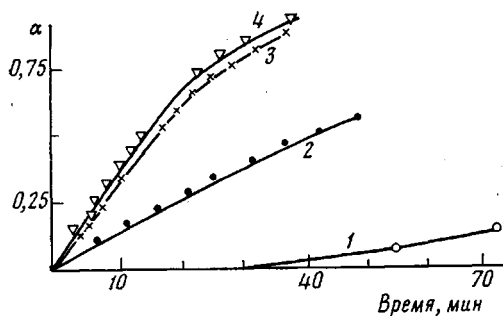


Рис. 1. Типичные кинетические кривые гидрирования ЦГ на комплексе Rh(III) — ПЭИ (α — степень превращения ЦГ); 1 — свежеприготовленный комплекс; 2–4 — комплекс при двух-, трех- и четырехкратном использовании соответственно

В рентгеноэлектронных спектрах Rh $3d_{5/2}$ активированных комплексов (табл. 2) наблюдали два максимума с энергиями ~ 310 и $307,7$ эВ, что свидетельствует о наличии в системе атомов родия в разных степенях окисления. Энергия ~ 310 эВ соответствует Rh(III), а $307,7$ эВ — Rh(I) или Rh(0). В данном случае на основе спектров не удается различить Rh(I) и Rh(0). Однако в пользу того, что восстановленная форма комплекса содержит Rh(I), а не Rh(0), свидетельствует факт полной дезактивации комплекса при добавке этилендиамина или диэтилентриамина, чего не наблюдалось бы в случае неспособного к координации с аминами Rh(0). Следует отметить, что в комплексах восстановленных образцов, как следует из анализа интенсивностей полос в рентгеноэлектронных спектрах, соотношение Rh(III) : Rh(I) $\sim 4 : 1$, а в комплексах с бутилированным ПЭИ < 1 .

Наряду с данными о составе комплексов в табл. 1 приведены сведения об их стационарной каталитической активности. При гидрировании на проточной установке стационарная активность комплексов не изменяется даже после осуществления $2 \cdot 10^4$ актов гидрирования в расчете на 1 атом Rh. В табл. 1 содержатся сведения о каталитической активности, рассчитанной на общее содержание Rh в комплексе. Естественно, однако, признать, что лишь «избыточный» по отношению к составу комплекса $N/Rh = 3,5$ родий способен к восстановлению (в условиях эксперимента) и проявляет каталитическую активность (комплексы состава $N : Rh > 3,5$ неактивны). Как видно из табл. 1, каталитическая активность комплексов разного состава, рассчитанная на «активный» родий, примерно одинакова.

На основании всего изложенного материала можно представить следующую картину формирования равновесных комплексов Rh(III) — ПЭИ состава $3,5 \geq N : Rh \geq 2,0$. В процессе установления равновесия в первую очередь образуется максимально возможное количество наиболее устойчивых структур, отвечающих по строению желтым комплексам состава $N : Rh \sim 6-7$ (рис. 2, а). Оставшиеся свободными участки цепи ПЭИ, очевидно, еще сохраняют способность связывать дополнительное количество родия вплоть до общего соотношения компонентов в комплексе $N : Rh \sim 3,5$. При этом образуются все еще достаточно устойчивые структуры (рис. 2, б), не проявляющие каталитической активности. Вероятно, в структурах а и б родий полностью координационно насыщается хелатирующими аминогруппами и связями Rh—Rh. Распределение оставшихся аминогрупп и конформационные свойства розовых комплексов состава $N : Rh \sim 3,5$, по-видимому, таковы, что хелатирование последующих атомов родия в интервале $3,5 > N : Rh \geq 2$ уже невозможно. Ионы родия координируются с единичными аминогруппами, остальные места в их внутренней координационной сфере занимают низкомолекулярные лиганды

P — растворитель и вода (рис. 2, в). Такие относительно лабильные структуры переходят в активное состояние и образующиеся активные центры оказываются близкими по активности.

Из данных материального баланса следует, что часть Rh в комплексах может находиться в форме кластеров. Так, в комплексах состава N : Rh = 2 из приходящихся на каждые 100 атомов N 50 атомов Rh 15—16 входят в структуры типа а, 13—14 — в структуры типа б и 20—22 — в структуры типа в (рис. 2). В стабильных структурах а и б на 28—30 атомов Rh приходится 78—80 атомов N, так как потенциально каталитически активные структуры типа в содержат по меньшей мере 20—

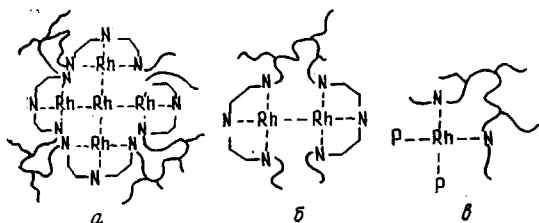


Рис. 2. Гипотетические структуры комплексов Rh(III) — ПЭИ. Пояснения в тексте

22 атома N. Но если бы эти структуры содержали только одиночные атомы Rh, для их стабилизации потребовалось бы 112—120 атомов N (из расчета два хелатных цикла на каждый атом Rh при координационном числе, равном 4). Именно поэтому представляется вероятным наличие в структурах а и б кластеров родия.

Изложенные представления о структурной неоднородности комплексов Rh(III) — ПЭИ и о ее связи с каталитической активностью позволяют указать на некоторые возможности регулирования активности таких систем. Так, если ввести в аминогруппы ПЭИ объемный заместитель и тем самым создать стерические затруднения для формирования структур а и б, можно ожидать, что в результате повысится доля активного родия в комплексе. Действительно, активность комплексов Rh на основе оксигетилированного ПЭИ (ПЭИ — C₂H₅O) и бутилированного ПЭИ (ПЭИ — C₄H₉) в реакции гидрирования ЦГ существенно выше, чем комплексов Rh — ПЭИ.

Полимер	ПЭИ	ПЭИ — C ₂ H ₅ O	ПЭИ — C ₄ H ₉
N : Rh в комплексе	2,4	2,4	2,4
Каталитическая активность, 10 моль H ₂ /г-атом Rh·мин	14	14	20

С повышенной активностью комплексов ПЭИ — C₄H₉ коррелирует отмеченное выше более высокое содержание в них активного в реакции гидрирования Rh(I) (Rh(III) : Rh(I) < 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Chauvin Y., Comterreuc D., Dawans F. Prog. Polymer Sci., 1977, v. 5, p. 95.
2. Кабанов В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, № 4, с. 446.
3. Hirai H., Furuta T. J. Polymer Sci. R, 1971, v. 9, p. 729.
4. Перченко В. Н., Мирскова И. С., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 6, с. 1437.
5. Dermer O. C., Ham G. E. Ethylenimine and Other Aziridines. N. Y.-L.: Acad. Press, 1969, p. 336.
6. Николаев Г. М., Пшежецкий В. С., Лукьянова А. П. В кн.: Исследования в области химии полиэтиленimina и его применение в промышленности / Под ред. Жука Д. С. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1977, с. 34.
7. Синтезы органических препаратов/Пер. с англ. под ред. Казанского Б. А. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, сб. 2, с. 568.
8. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Мартынова М. А., Ульянова М. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 335.
9. Огородников И. А., Пацевич И. В., Жук Д. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 447.

10. *Пацевич И. В., Огородников И. А., Жук Д. С.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 803.
11. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия, М.: Мир, 1969, т. 3, с. 43.
12. *Нефедов В. И.* Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1973, с. 51, 81, 119.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова АН СССР

Поступила в редакцию
22.IV.1981

**COMPLEXES OF Rh(III) WITH POLYETHYLENEIMINE
AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN HYDROGENATION OF CYCLOHEXENE**

*Patsevich I. V., Ogorodnikov I. A., Fridman A. I.,
Nefedov V. I., Salyn' Ya. V.*

S u m m a r y

The regularities of formation of complexes between Rh(III) and polyethyleneimine have been studied. It was shown that polymeric nature of the ligand resulted in such features of the process as irregular distribution of the metal between macromolecules, inhomogeneity of coordination centres in complexes, intrachain character of complex formation. The catalytic activity of complexes in the reaction of hydrogenation of cyclohexene was studied.
