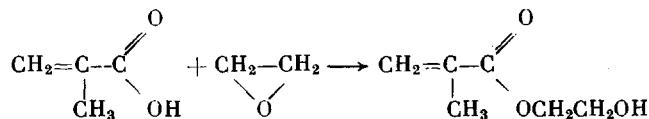


© 1992 г. Р. Т. Стаменова, П. Т. Иванова, [З. Пельцбауер],  
Х. Б. Цветанов

## ФЕРРИХЛОРИД, ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ НА СПИТЫХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОВЫХ НОСИТЕЛЯХ. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И ДОСТУПНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Исследована морфология, поверхностные свойства и пористость при набухании носителей трех типов на основе спицтого поли-4-винилпирдида, а также влияние этих факторов на сорбцию  $\text{FeCl}_3$  и катализическую эффективность иммобилизованного  $\text{FeCl}_3$  в реакции этерификации метакриловой кислоты с окисью этилена. Сополимеры 4-винилпирдида с полизтиленоксидом, спицтые  $N,N'$ -метилен-бис-акриламидом, обладают большей связывающей способностью относительно  $\text{FeCl}_3$  по сравнению с поли-4-винилпирдионом, спицтым дивинилбензолом. Иммобилизованный на спицтых полярным компонентом носителях  $\text{FeCl}_3$  обеспечивает высокую (99–100%) селективность. Наиболее существенным фактором, определяющим сорбционную способность и катализическую активность полученных полимер-металлических комплексов, является микроокружение реакционных центров.

Полимеры, содержащие пиридиновые лиганды, находят все более широкое применение как реагенты и катализаторы в органических реакциях [1, 2]. Метод Рембаума [3] позволяет сравнительно просто получать мелкодисперсные частицы спицтых сополимеров 4-винилпирдида (ВП) с высокомолекулярным полизтиленоксидом (ПЭО). С помощью этого метода были синтезированы комплексы сополимеров ВП с  $\text{FeCl}_3$ , и изучена их катализическая активность в реакции этерификации метакриловой кислоты с окисью этилена [4]



Кроме ПВП-микросфер в качестве носителя для сравнения был использован спицтый ПВП, полученный сусpenзионной сополимеризацией в присутствии инертного разбавителя. Установлено, что сорбционная способность относительно  $\text{FeCl}_3$  и катализическая активность соответствующих полимер-металлических комплексов в значительной степени определяются природой носителя. Химическая природа и морфология полимера влияют на диффузию реагентов в частицы и реакционную способность активных центров.

В настоящей работе изучена связь между морфологией, поверхностными свойствами и пористостью при набухании носителей, их сорбционной способностью и катализической эффективностью комплексов с  $\text{FeCl}_3$ .

**Полимер-металлические комплексы.** Носители получали радиационной сополимеризацией ВП,  $N,N'$ -метилен-бис-акриламида (БАМ) и ПЭО (носитель А), ВП, 2-оксиэтилметакрилата (ОЭМА), БАМ и ПЭО (носитель Б), а также сусpenзионной сополимеризацией ВП и дивинилбензола (ДВБ) (носитель В).

Иммобилизованный  $\text{FeCl}_3$  получали при обработке полимерных носителей водным раствором 0,05 м.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,05 м.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или этанольным раствором 0,05 м.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,017 м.  $\text{CrO}_3$ . Полимериза-

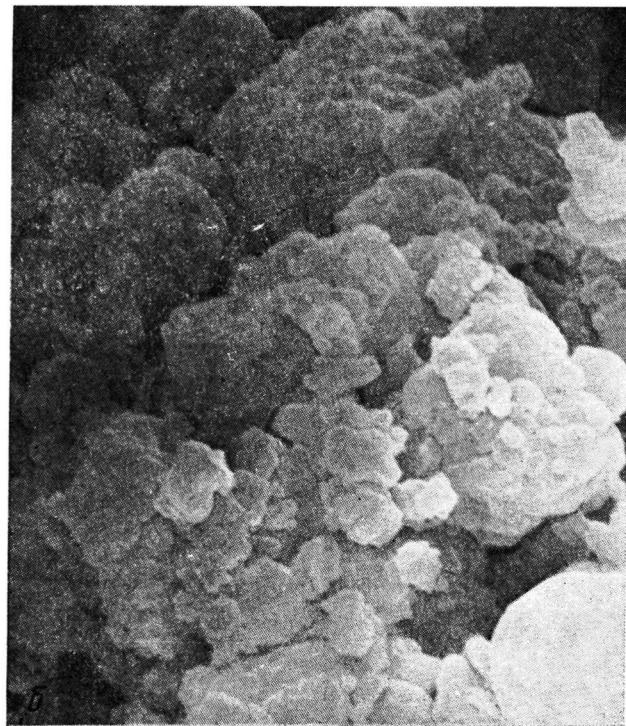
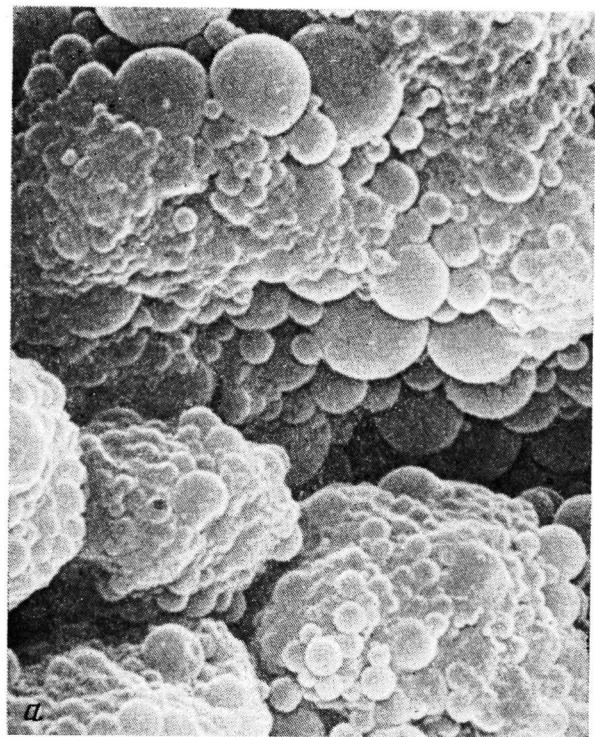


Рисунок *a*, *б*

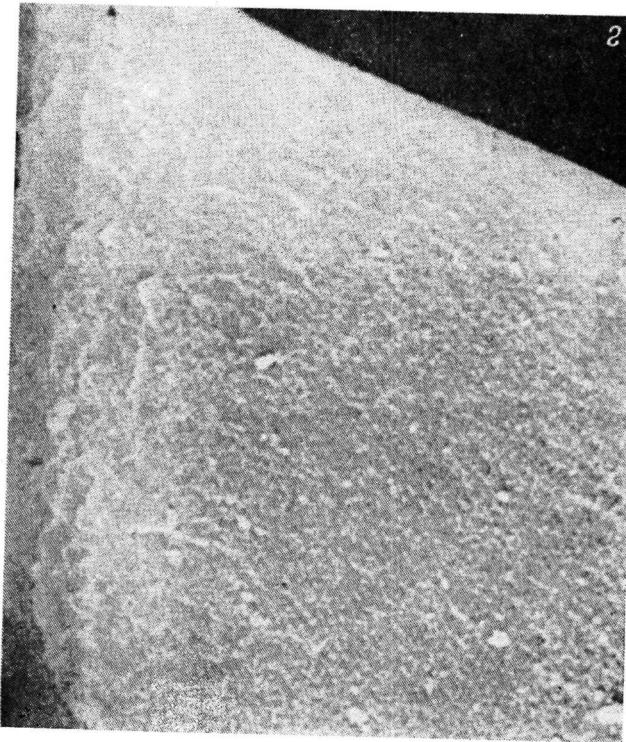
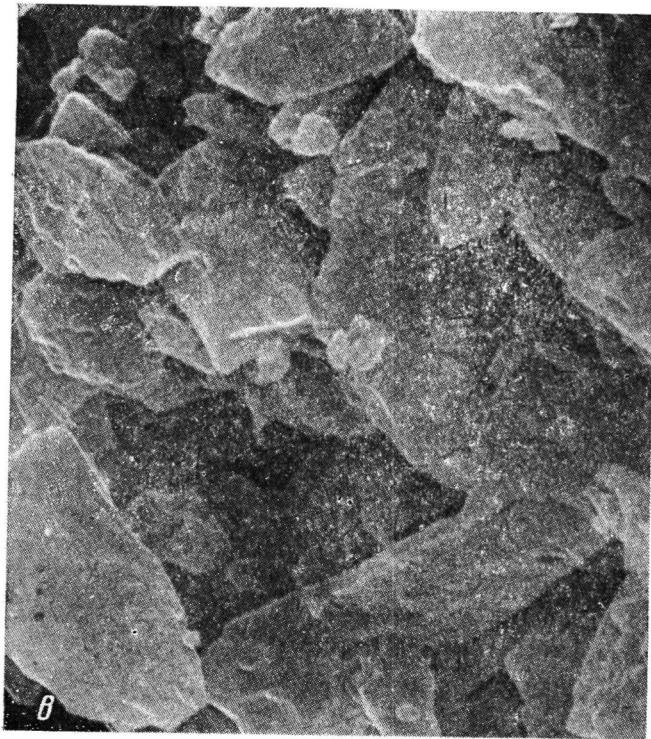
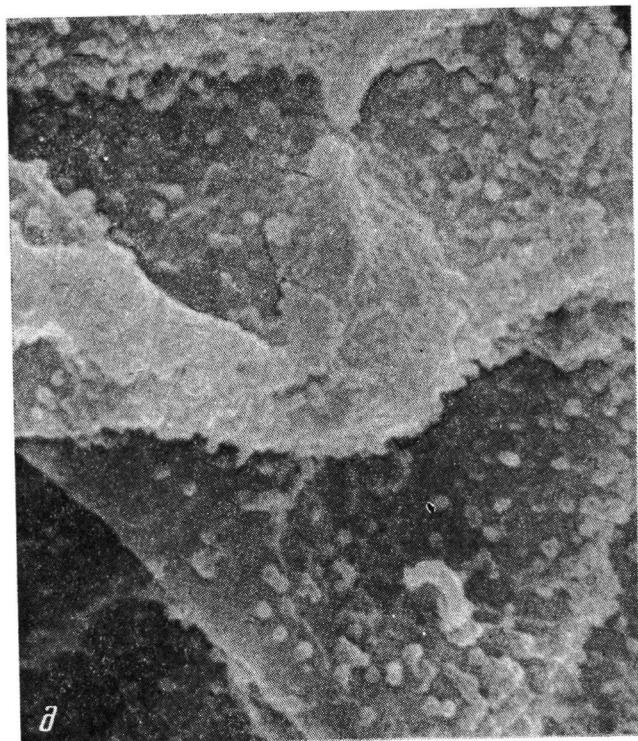
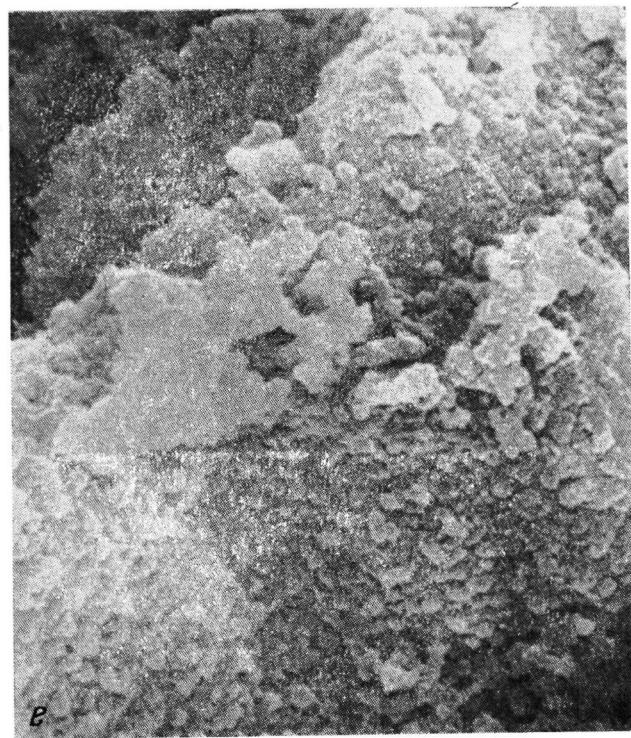


Рисунок 8, в



д



е

Рисунок д, е

ция и процедура нанесения, как и определение содержания Fe и Cr, описаны в работе [4].

**Этерификация метакриловой кислоты с окисью этилена.** 86 г (1 моль) метакриловой кислоты (МАК), 0,2 г гидрохинона и катализатор, содержащий ~0,02 г-экв Fe, помещали в стеклянный автоклав, емкостью 1 л. После создания инертной атмосферы аргона реакционную смесь нагревали до 80° и из бюретки под давлением подавали 57,2 г (1,3 моля) окиси этилена в течение 4 ч. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Carlo Erba Fractovap-4100». Использовали стеклянную колонку длиной 2 м, заполненную 10 об. % OV-17 на W-AW-DMCS, 80/100 меш. Погрешность определения <0,5%.

**Электронная микроскопия.** Носители и катализаторы фиксировали на алюминиевой подложке с помощью адгезива с коллоидным серебром и делали срезы. После покрытия золотом в высоковакуумном испарителе типа «Balzers» зерна фотографировали в электронном микроскопе JSM-35 (Jeol, Япония) при 20 кВ.

**Определение удельной поверхности площади, пористости при набухании и размера частиц.** Удельную площадь поверхности по БЭТ  $S$  определяли методом Клячко – Гурвича [5] с использованием системы дифференциальных манометров [6]. Степень набухания ((масса растворителя: масса набухшего геля) · 100%), определяли относительно воды, спирта, МАК, ОЭМА и циклогексана после центрифугирования избытка жидкости [7]. Средний диаметр частиц  $d$  носителя А находили с помощью счетчика «Coulter TA 11». Перед измерением образцы дробили ультразвуком в водной среде.

**Морфология и поверхностные свойства носителей и их металлических комплексов.** Для иммобилизации  $\text{FeCl}_3$  и малых количеств соединений Cr(III) и Cr(VI) использовали три различных носителя. Носитель А был получен радиационной эмульсионной сополимеризацией ВП с 10 вес.% сшивающего агента БАМ в присутствии высокомолекулярного ПЭО. Последний действует как стабилизатор и образует внешний слой латексных частиц, привитый к сердцевине, образованной ПВП. Образцы представляют собой агломераты микросфер с широким распределением по размеру – от 0,5 до 15 мкм (рисунок, а).

Носитель Б отличается от носителя А только составом и содержит 64 вес.% ОЭМА и 20 вес.% БАМ. Мономер ОЭМА является инертным компонентом в сетке. Он введен с целью увеличения способности носителя набухать в реакционной среде при этерификации МАК окисью этилена, что обеспечивает более высокую доступность к активным центрам в объеме частицы. В случае носителя Б реализуется переход от латексной к гелевой структуре. Большие полимерные зерна имеют неправильную форму и неровную поверхность (рисунок, г). Структура образцов сформирована глобулами с очень малым средним размером (<0,1 мкм), что типично для сильносшитых полимеров.

Носитель В представляет собой ПВП, сшитый 10 вес.% ДВВ. Он получен сусpenзионной полимеризацией в присутствии инертного разбавителя – изооктана. Полимерные гранулы очень большие и имеют неправильную форму. На их поверхности можно видеть маленькие сферы диаметром <0,1 мкм (рисунок, д).

После нанесения  $\text{FeCl}_3$ , соединений Cr и сушки большая часть гранул разрушается на более мелкие части, на поверхности которых можно

---

Фотографии полимерных носителей и катализаторов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии ( $\times 5000$ ): а – носитель А; б – комплекс А–Fe; в – комплекс А–Fe после использования в качестве катализатора; г – носитель Б; д – носитель В; е – комплекс В–Fe

видеть частицы неправильной формы (рисунок, б, е). После использования образцов в качестве катализатора этерификации МАК окисью этилена комплекс носителя А с  $\text{FeCl}_3$  изменяет свою морфологию: происходит укрупнение агрегатов и образуются большие частицы неправильной формы (рисунок, в). После комплексообразования носителя В с  $\text{FeCl}_3$ , его поверхностный слой становится более однородным: все сферы оказываются приблизительно одинаковыми (рисунок, е).

Данные по удельной поверхности и размерам частиц носителей и их комплексов с металлами (таблица) хорошо согласуются с результатами электронно-микроскопических наблюдений. Образование комплексов с  $\text{FeCl}_3$  в случае носителя латексного типа А вызывает дробление частиц и приводит к резкому увеличению удельной поверхности.

**Пористость при набухании и сорбционная способность.** Общепринято, что набухание нанесенных на полимер катализаторов облегчает транспорт реагентов к каталитически активным центрам. Степень набухания носителя и их комплексов с металлом определяли в растворителях, из которых проводится иммобилизация ионов металлов, а также в реакционных реагентах и продуктах (таблица). В таблице приведены данные по количеству задержанного полимером циклогексана с целью оценки среднего объема пор носителей в твердом состоянии. Более высокая степень набухания носителя В и его комплексов с  $\text{FeCl}_3$  в циклогексане по сравнению с другими носителями подтверждает наличие в нем макропористой структуры. Все носители очень хорошо набухают в воде, этаноле и особенно в реакционных компонентах системы МАК – ОЭМА. Набухание носителя В оказалось меньшим, что соответствует большей плотности сшивания. Комплексообразование с  $\text{FeCl}_3$  приводит к уменьшению набухания во всех использованных органических растворителях. Это обусловлено дополнительным сшиванием вследствие связывания пиридиновых лигандов, принадлежащих различным цепям. В микропористом носителе В наблюдается самое большое набухание из-за меньшего содержания железа.

Если сопоставить пористость носителей при набухании с сорбционной способностью относительно  $\text{FeCl}_3$  (таблица), то видно, что носители А и В связывают в ~3 раза больше  $\text{FeCl}_3$ , по сравнению с носителем В, несмотря на то, что последний набухает лучше, особенно в этаноле. Носители в основном различаются по полярности используемого сивающего агента и присутствию ПЭО. Носитель В спит гидрофобным ДВД и не содержит ПЭО. В носителе В присутствует и гидрофильный мономер ОЭМА. Очевидно, в случае катализатора, нанесенного на полимерный носитель, природа растворителя в большей степени определяет макроокружение, в то время как на микроокружение активных центров влияет в значительной степени полимерная цепь и лигандные группы. Полярный сивающий мономер БАМ и полимерный сорастворитель ПЭО можно, вероятно, соотнести с локальными эффектами. Оставаясь вблизи реакционных центров, они содействуют значительному увеличению локальной полярности, что обеспечивает большую доступность этих центров для ионов металла. Отсюда можно сделать вывод, что ПЭО играет важную роль как полимерный сорастворитель ионов переходного металла [8].

Следует отметить также высокую связывающую способность носителя Б, несмотря на большую плотность сшивания микрогельных частиц.

**Каталитическая эффективность и свойства носителей.** Этерификация МАК окисью этилена – широко распространенный промышленный метод получения важного мономера ОЭМА. Реакция протекает в присутствии кислых и основных катализаторов при повышенных температурах [9]. В гомогенном процессе чаще всего используют  $\text{FeCl}_3$  [10] с небольшими

**Состав и свойства катализаторов, иммобилизованных на спиртом ПВП**

Носитель	[Пиридин], мэкв/г	[Fe], мэкв/г	$\bar{d}$ , мкм	$\bar{S}$ , м <sup>2</sup> /г	Степень набухания, %					Катализическая эффективность	
					вода	этанол	циклогексан	МАК	ОЭМА	степень превращения, %	селективность, %
A	8,24	—	15	2	58	61	14	70	73	63,1	98,4
A - Fe *		6,92	3	49	74	14	8,5	33	33	96,0	95,9
A - Fe **		6,61	6	26	37	17	7,6	26	23	95,5	95,6
A - Fe ***		4,55	—	—	74	35	12	32	33	100	99,5
Б	5,86	—	—	1	48	46	3,4	77	64	41,8	97,6
Б - Fe *		3,30	—	1	62	18	17	28	22	86,1	95,5
Б - Fe **		5,09	—	1	65	25	4,5	42	26	100	99,6
B	8,57	—	—	1	59	79	41	74	72	47,7	97,9
B - Fe *		2,36	—	2	76	48	45	58	66	54,9	90,7
B - Fe **		1,20	—	5	71	54	36	59	62	95,6	95,9

\* Из водных растворов; состав: носитель —  $\text{FeCl}_3$ — $\text{CrCl}_3$ .

\*\* После использования в качестве катализатора; состав: носитель —  $\text{FeCl}_3$ — $\text{CrCl}_3$ .

\*\*\* Из этанольных растворов; состав: носитель —  $\text{FeCl}_3$ — $\text{CrO}_3$ .

добавками соединений хрома как промотора. В процессе этерификации образуются побочные продукты: диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ), этиленгликоль, диэтиленгликоль и другие соединения [11]. Особенно нежелательно присутствие в мономере тетрафункционального ДМЭГ, вызывающего сшивание полимера. Наиболее надежный способ подавления побочных реакций состоит в применении высокоселективных катализаторов, которые снижают содержание ДМЭГ в продукте до <0,5%.

На основании исследования реакции МАК с окисью этилена в присутствии иммобилизованного  $\text{FeCl}_3$  установлено, что кинетическая модель этой реакции соответствует одноцентровому механизму типа Лэнгмюра – Хиншельвуда. Были определены оптимальные условия достижения максимального выхода ОЭМА: температура 80°, концентрация катализатора 1–3 вес.%, мольное соотношение МАК: окись этилена = 1 : 1 [12].

На основании данных таблицы можно прийти к заключению, что катализитическое действие зависит от свойств носителя. Активность самых носителей А и Б как катализаторов этерификации МАК окисью этилена сравнительно более высока, чем носителя В, причем очевидно, что она не связана с их степенью набухания в реакционной среде и с содержанием пиридиновых групп. Для комплексов носителей А и Б с  $\text{FeCl}_3$  характерны очень высокие активность и селективность. Нанесенные катализаторы, полученные из этанольных растворов, имеют иную эффективность и более высокую селективность по сравнению с гомогенным  $\text{FeCl}_3$ . Селективность последнего <96% [4]. Определяющим фактором является структура комплексов пиридиновых лигандов с Fe- и Cr-ионами.

Из трех исследованных образцов наибольшей активностью и селективностью в качестве катализатора этерификации МАК окисью этилена обладают комплексы на носителе А. Их высокая эффективность обусловлена, вероятно, оптимальной плотностью сшивания и полярным микрокружением каталитически активных центров.

#### Список литературы

1. Frechet J. M. J., Vivas de Meftahi M. // Brit. Polymer J. 1984. V. 16. P. 193.
2. Frechet J. M. J., Darling P., Farrall M. // J. Organ. Chem. 1981. V. 46. P. 1728.
3. Rembaum A., Gupta A., Volksen W. // Pat. 4 170 685 USA.
4. Stamenova R., Ivanova P., Boeva R., Tsvetanov Ch. // React. Polymer. 1988. V. 9. P. 91.
5. Клячко-Гурвич А. А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1961. № 10. С. 1884.
6. Bliznakov G., Bakardjiev I., Gocheva E. // J. Catal. 1970. V. 18. P. 260.
7. Stemberg J., Sevcik S. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1966. V. 31. P. 1009.
8. Vassilev K., Dimov D., Stamenova R., Boeva R., Tsvetanov Ch. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 24. P. 3541.
9. Гололобова А. А., Синеоков А. П., Салахетдинова З. С. и др. А. с. 505 627 СССР.
10. Бахтина Г. Д., Долгачева Т. Г. // Химия и технология элементоорганических полупроводников и полимеров. 1982. С. 3.
11. Туркова Л. Д., Беленъкий Б. Г., Данилова М. Я., Медведева Л. И. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 410.
12. Ivanova P., Eliyas A., Stamenova R., Petrov L., Tsvetanov C. // Appl. Catal. 1989. V. 53. P. 41.

Институт макромолекулярной химии ЧСАН  
Прага, Чехословакия

Поступила в редакцию  
14.10.91

Институт полимеров  
Болгарская академия наук