

УДК 541(49+64):546(821+831):543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЬ-КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНЕ, МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1996 г. О. И. Адрев, Г. Н. Бондаренко, Н. А. Зейналов, А. В. Иванюк,
В. И. Сметанюк, В. С. Строганов, М. В. Ульянова, А. А. Эфендиев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 14.11.95 г.

Методом ИК-спектроскопии исследовано строение гель-комплексов циркония и титана, иммобилизованных на полимерном носителе – сшитом тройного сополимера этилена, пропилена и несопряженного диена с привитыми цепями поли-4-винилпиридина, выполняющего роль макролиганды. Показано, что природа переходного металла оказывает влияние на характер координации металл–макролиганд. В отличие от изученных ранее комплексов никеля в случае комплексов циркония и титана в координации помимо атома азота участвует вся π -электронная система пиридинового кольца.

ВВЕДЕНИЕ

Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализитические системы (ГИКС) представляют собой активированные алюминийорганическими соединениями (АОС) гель-комpleксы переходных металлов, иммобилизованные на ограниченно набухающих в реакционной среде полимерных носителях [1–3]. Они эффективны в ряде реакций [3], таких, например, как полимеризация этилена, ди- и олигомеризация олефинов и диенов в растворах. Конструкция полимерного носителя определяет основные свойства будущего катализатора. Он представляет собой полимерную дисперсию, в которой роль дисперсионной среды выполняет неполярный насыщенный эластомер, обладающий сродством к реакционной среде, а дисперсной фазы – полярный полимер, химически связанный с эластомером и выполняющий роль макролиганды.

Первым примером такого полимера-носителя был тройной сополимер этилена, пропилена и несопряженного диена (СКЭПТ) – привитой поли-4-винилпиридин (ПВП). Морфологическая структура такого носителя была подробно изучена методом электронной микроскопии [4]. Результаты этих исследований позволили утверждать, что структура и морфология катализитических систем закладывается непосредственно на стадии синтеза полимерного носителя. Существенно меньше изучено строение комплексов, возникающих при иммобилизации соединений переходных металлов на полимере-носителе. Ранее была исследована лишь структура исходного неактивированного гель-комплекса двухвалентного никеля со СКЭПТ–ПВП и показано, что независимо от условий синтеза образуется единственный

типа комплекса, существенно отличающийся от аналогичных низкомолекулярных комплексов [5].

В то же время информация о структуре исходных комплексов ПВП с соединениями других переходных металлов, полученных в неполярной среде, а также гель-комплексов, активированных АОС (ГИКС), в литературе отсутствует. Получение таких данных может дать дополнительную информацию для понимания кинетических особенностей протекания реакции и для объяснения специфической направленности процессов с участием ГИКС.

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии были исследованы исходные и активированные АОС гель-комплексы дибутоксицирконий-дихлорида ($Zr(OR)_2Cl_2$) и дибутоксититандихлорида ($Ti(OR)_2Cl_2$), иммобилизованные на СКЭПТ–ПВП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Была разработана специальная методика подготовки образцов для ИК-спектроскопии, позволяющая исследовать структуру гель-комплексов на всех стадиях их обработки.

В сетке из нержавеющей стали размером 15 × 30 мм вырубали по центру отверстие 3 × 15 мм. Полученные таким образом заготовки пропитывали 3–5%-ным раствором полимерной композиции СКЭПТ–ПВП в гептане, полученной по методике [6], сушили и вулканизовали при 120°C в течение 2 ч. Из полученных образцов выбирали ряд с близкими характеристиками путем снятия их ИК-спектров. Толщину пленок специально не измеряли. В зависимости от конкретной задачи ее можно менять в достаточно широких пределах.

Подготовку образцов для ИК-исследования, включающую иммобилизацию соединений переходных металлов и последующую активацию гель-комплексов, проводили на установке (рис. 1), с помощью которой можно было также оценивать катализитические свойства образующихся ГИКС.

Установка состоит из стеклянного реактора, металлической гребенки, специальных стеклянных мерных сосудов для хранения и дозирования растворов солей металлов, АОС и растворителя. Гребенка связана с вакуумной системой и системой подачи инертного газа, снабженной манометром. Реактор и сосуды для хранения реагентов снабжены металлическими запорными микроприводами, соединенными со стеклянными частями специальными переходами металл-стекло. В стеклянный реактор через боковой отвод помещали пленку и закрывали отвод притертой стеклянной пробкой. Реактор через микропривод присоединяли к гребенке и вакуумировали в течение 20–30 мин. Затем в реактор подавали инертный газ (0.1–0.2 атм), выдерживали 5 мин и снова откачивали. Описанную процедуру повторяли 2–3 раза с целью досушивания пленки и очистки реактора. После откачки реактор отсекали от вакуумной установки, заливали растворитель для набухания полимерной пленки, давали ей набухнуть в течение 15–20 мин, после чего из мерных сосудов загружали в реактор определенное количество раствора соединения металла, вакуумировали систему с помощью инертного газа, и выдерживали в течение 10–12 ч. Для отмычки пленки от избытка соединения металла раствор сливал из реактора в припаянный к нему стеклянный шар и охлаждали реактор жидким азотом. При этом растворитель переконденсировался из шара в реактор, в то время как отмытый избыток соединения металла оставался внутри шара. Затем реактор нагревали до комнатной температуры и повторяли описанную процедуру 3–4 раза, после чего отпивали шар от реактора. Реактор с отмытой пленкой присоединяли к гребенке и высушивали пленку в вакууме. Обработку пленки АОС осуществляли аналогичным образом.

Для регистрации ИК-спектров пленку, подготовленную описанным выше способом, помещали между пластинами из КBr или CsI в специальном боксе с сухой инертной атмосферой. Регистрацию спектров проводили в специальных герметичных кюветах. ИК-спектры образцов ГИКС снимали на приборах "Specord IR-75" и ИКС-22В в инертной атмосфере в диапазоне 200–4000 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены ИК-спектры полимера-носителя СКЭПТ-ПВП и гель-комплекса циркония на его основе.

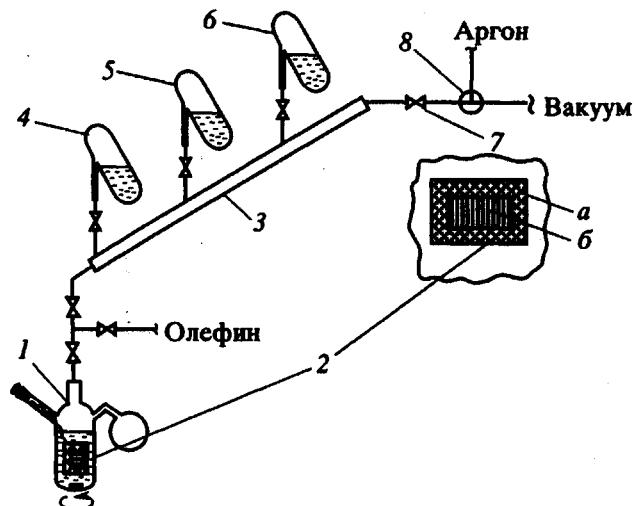


Рис. 1. Схема установки для подготовки образцов ИК-анализа: 1 – стеклянный реактор; 2 – образец для анализа (*a* – металлическая сетка, *b* – пленка полимера-носителя); 3 – распределительная гребенка; 4–6 – емкости для хранения и дозирования растворов солей металлов (4), алюминийорганических соединений (5), растворителя (6); 7 – металлический микропривод; 8 – кран вакуумной установки с системой подачи аргона.

В ИК-спектре носителя СКЭПТ-ПВП исчезают полосы, характеризующие ненасыщенность СКЭПТ ($3060, 1620, 930, 950 \text{ cm}^{-1}$), и появляются полосы, относящиеся к соответствующему привитому компоненту – ПВП (1600 cm^{-1}), характеризующие скелетные колебания в пиридиновом кольце. В спектре носителя не наблюдается полоса исходного мономера, что свидетельствует о его отсутствии в полимерной композиции.

После обработки полимера-носителя соединением циркония происходят значительные изменения спектра в области валентных колебаний пиридинового кольца ($1490–1640 \text{ cm}^{-1}$). Вместо полосы 1640 cm^{-1} средней интенсивности и полосы 1560 cm^{-1} слабой интенсивности в спектре СКЭПТ-ПВП- $\text{Zr}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$ наблюдаются соответственно две полосы – 1600 и 1640 cm^{-1} , а также полоса 1500 cm^{-1} с плечом при 1520 cm^{-1} ; слабые полосы неплоских деформационных колебаний пиридинового кольца в области $840, 950, 980 \text{ cm}^{-1}$ в полимере-носителе смещаются в более коротковолновую область ($950, 1000, 1050 \text{ cm}^{-1}$).

В спектре гель-комплекса циркония изменений в области валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ (980 cm^{-1}) нет, но появляется полоса поглощения в области 1500 cm^{-1} , проявляющаяся, как известно, в комплексах аренового типа. Это позволяет предположить, что в данном случае координация циркония происходит не только по атому азота, но в ней участвует также вся π -электронная система пири-

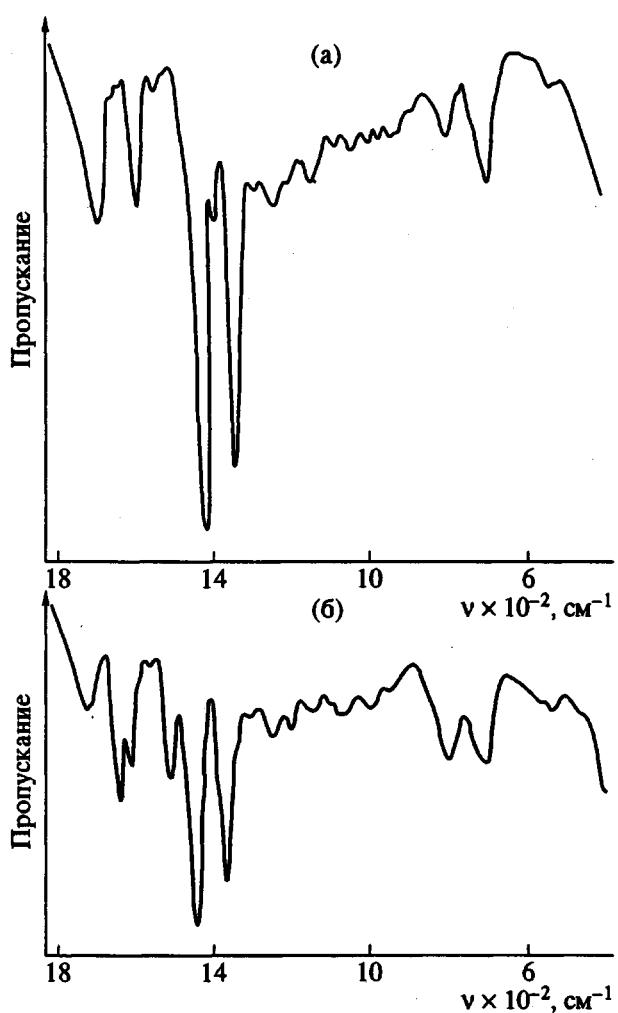


Рис. 2. ИК-спектры полимера-носителя на основе СКЭПТ-ПВП (а) и его комплекса с цирконием (б).

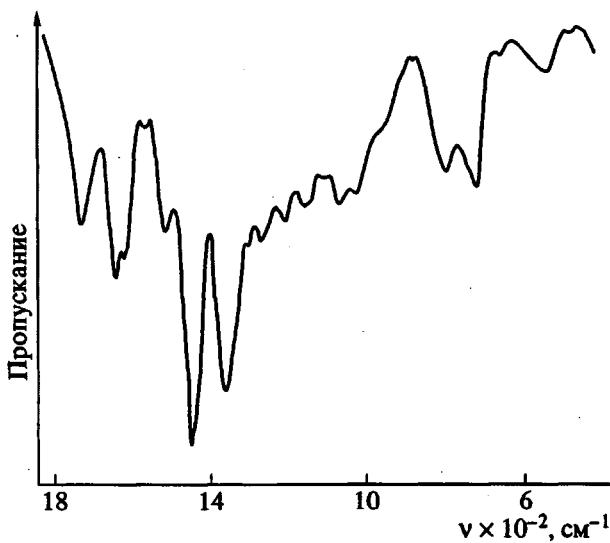


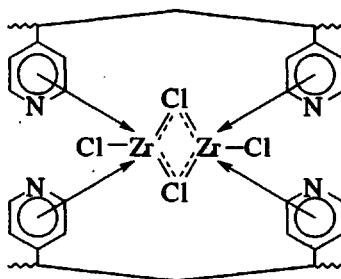
Рис. 3. ИК-спектры гель-комплекса титана на основе СКЭПТ-ПВП.

динового кольца. Аналогичная картина наблюдается и в случае СКЭПТ-ПВП-Ti(OR)₂Cl₂ (рис. 3).

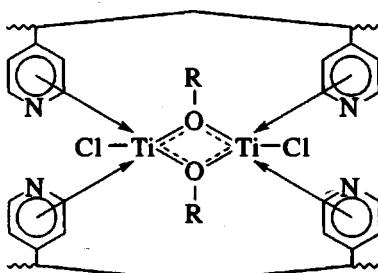
Для сравнения нами были приготовлены и исследованы образцы гель-комплекса двухвалентного никеля. Аналогично работе [7] в спектре появляется полоса 1640 см⁻¹ и полностью исчезает полоса 980 см⁻¹, что указывает на преимущественную координацию никеля по азоту.

Таким образом, в отличие от соединений никеля, иммобилизация цирконий- и титансодержащих соединений на полимере-носителе СКЭПТ-ПВП приводит к образованию комплексов аренового типа.

В длинноволновой области спектра гель-комплекса СКЭПТ-ПВП-Zr(OR)₂Cl₂ наблюдаются две полосы средней интенсивности при 280 и 390 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям связей Zr-Cl. Заметных полос в области 1000–1100 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям C-O (ν_{C-O}), и полос около 600 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям Zr-O (ν_{Zr-O}), в спектре не наблюдается. На основании изложенного выше, а также данных элементного анализа, структуру образующегося гель-комплекса циркония можно схематически представить так:



В отличие от гель-комплекса СКЭПТ-ПВП-Zr(OR)₂Cl₂ в длинноволновой области спектра гель-комплекса СКЭПТ-ПВП-Ti(OR)₂Cl₂ помимо полосы 380 см⁻¹, относящейся к концевой связи Ti-Cl, появляются полосы поглощения при 1010 и 800 см⁻¹, характеризующие наличие связей Ti-O-C. В этом случае структуру гель-комплекса титана с учетом данных элементного анализа (N : Ti = 2 : 1) можно схематически изобразить следующим образом:



После обработки пленки гель-комплекса циркония или титана АОС в спектре активированного гель-комплекса металла сохраняются все полосы, характеризующие координацию металлов,

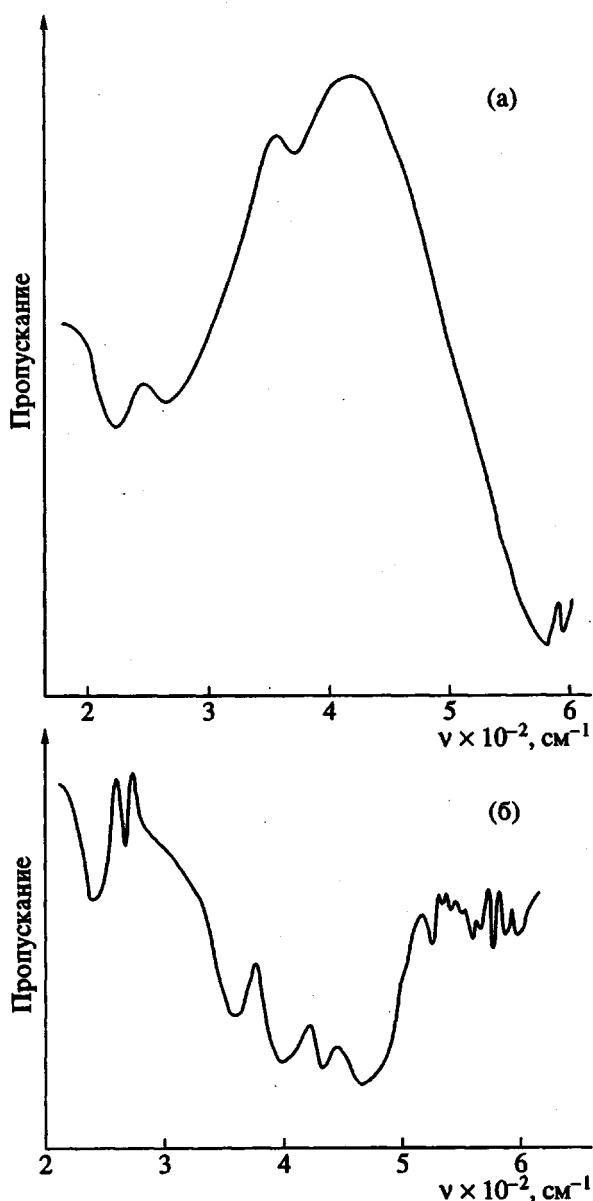


Рис. 4. ИК-спектры катализаторов на основе СКЭПТ-ПВП-Zr(OR)₂Cl₂-АОС (а) и СКЭПТ-ПВП-Ti(OR)₂Cl₂-АОС (б).

и появляются очень сильные полосы в области 500–600 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей Al—C (рис. 4). Интенсивности полос, характеризующих связи Mt—Cl, практически исчезают. Появляется новая, очень интенсивная полоса с максимумом при 270 cm^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям Al—C.

Mt

Последнее указывает на то, что обработка иммобилизованных на полимере-носителе соединений циркония и титана АОС приводит к их алкилированию.

Ранее нами было показано [7], что при обработке никелевого гель-комплекса АОС полностью исчезает полоса 1600 cm^{-1} свободных пиридиновых колец и увеличивается интенсивность полосы 1640 cm^{-1} , однако характер ИК-спектра не претерпевает существенных изменений. Это указывает на взаимодействие свободных пиридиновых колец с АОС и на сохранение координации никеля с поливинилпиридином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Сметаник В.И., Попов В.Г. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 6. С. 145.
2. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. // Makromol. Chem. 1981. Suppl. 5. S. 121.
3. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. // Proc. V Intern. Symp. on the Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Novosibirsk, 1986. Pt. 2. P. 301.
4. Буданцева Т.В., Литвинов И.А., Сметаник В.И., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 588.
5. Кабанов В.А., Литвинов И.А., Буданцева Т.В., Сметаник В.И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 5. С. 1169.
6. Кабанов В.А., Сметаник В.И., Прудников А.И. // Хим. пром-сть. 1979. № 11. С. 16.
7. Кабанов В.А., Гришин Г.А., Мартынова М.А. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 24. № 6. С. 1427.

IR Study of the Structure of Zirconium and Titanium Polymer Gel Complexes Immobilized on Poly(4-vinylpyridine)

O. I. Adrov, G. N. Bondarenko, N. A. Zeinalov, A. V. Ivanyuk, V. I. Smetanyuk,
V. S. Stroganov, M. V. Ul'yanova, and A. A. Efendiev

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—The structure of zirconium- and titanium-containing gel complexes immobilized on a polymeric carrier—cross-linked copolymer of ethylene, propylene, and a nonconjugated diene with grafted poly(4-vinylpyridine) chains, playing the role of macroligands, was studied by IR spectroscopy. It was shown that the nature of the transition metal ion affects the character of metal coordination to macroligands. In the case of zirconium and titanium complexes, in contrast to the previously studied nickel complexes, the entire π -electron system of pyridine ring is involved in coordination together with the nitrogen atoms.