

УДК 541(64+49):546.74:543.422.4

СИНТЕЗ ГЕЛЬ-КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МАКРОЛИГАНДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1997 г. Н. А. Зейналов, А. В. Иванюк, О. И. Адров, Г. Н. Бондаренко,
О. П. Комарова, М. А. Мартынова, В. И. Сметанюк,
М. В. Ульянова, А. А. Эфендиев, **А. И. Прудников**

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

Поступила в редакцию 14.11.95 г.

Принята в печать 27.03.97 г.

Синтезированы полимерные носители для гель-иммобилизованных металлокомплексных катализических систем на основе азотсодержащих макролигандов – полимер-полимерного комплекса поли-4-винилпиридина с полиметакриловой кислотой и полиметакриламида, способных образовывать кооперативную систему межцепных донорно-акцепторных или водородных связей. Они сохраняют все основные достоинства никелевых гель-иммобилизованных металлокомплексных катализических систем первого поколения на основе поли-4-винилпиридина, но отличаются от них более высокой прочностью связывания каталитически активных комплексов переходного металла. Кроме того, системы на основе полиметакриламида обладают высокой селективностью по бутену-1 в димеризации этилена. Исследованы ИК-спектры гель-комплексов никеля с новыми макролигандами. Показано, что координация иона никеля происходит только по атому азота. Карбоксильная или карбонильная группа формально не принимают в ней непосредственного участия, но выступают в роли “внешнего” лиганда, повышающего стабильность всей системы в целом.

Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализические системы (**ГИКС**) впервые предложены в 1975 г. [1]. Они представляют собой нанокластеры комплексов переходных металлов с макролигандами, диспергированные в объеме гелеобразного полимерного носителя. Их создание явилось результатом стремления объединить достоинства гомогенных и гетерогенных катализаторов и устранить ряд присущих каждому из них недостатков [2–4]. Они, по нашему мнению, оптимально приспособлены для осуществления жидкофазных реакций [5]. Носитель для ГИКС представляет собой полимерную дисперсию, в которой дисперсионной средой является неполярный полимер (эластомер), обладающий сродством к реакционной среде, с которым химически связаны цепи полярного полимера, выступающего в роли макролиганда; он же является дисперской фазой [3, 4].

Проведенные к настоящему времени исследования показали, что химически инертная дисперсионная среда оказывает заметное влияние на функционирование ГИКС [6]. Однако с точки зрения катализических свойств наиболее существенной является роль макролиганда [2–4].

В настоящей работе описаны новые гель-комpleксы никеля, в которых макролиганды не толь-

ко связывают ионы никеля, но и образуют кооперативную систему межцепных донорно-акцепторных или водородных связей, дополнительно стабилизирующих структуру катализических кластеров.

Для процессов ди- и олигомеризации низших олефинов эффективными оказались никелевые ГИКС, которые представляют собой комплексы двухвалентного никеля с поли-4-винилпиридином (**ПВП**), химически связанным (привитым) с этилен-пропиленовым каучуком (**СКЭПТ**). При обработке таких гель-комплексов алюминийорганическими соединениями (**АОС**) образуются активные ГИКС.

Однако наряду с совокупностью достоинств у этих ГИКС первого поколения были выявлены некоторые недостатки. Один из них проявляется при введении в реакционную среду большого избытка АОС (соотношение $Al : Ni > 50$), необходимого для защиты ГИКС от отравления катализическими ядами в случае их присутствия в сырье в заметных количествах (>100 м. д.). В результате происходит переход (“вымытие”) части иммобилизованного никеля в раствор в виде растворимого комплекса никеля с АОС, что указывает на недостаточную прочность связывания металла макролигандом.

Нами разработаны и синтезированы полимеры-носители, свободные от этого недостатка (табл. 1). Они содержат новые макролиганды двух типов: бинарный макролиганд – продукт взаимодействия ПВП и полиметакриловой кислоты (ПМАК); полиметакриламид (ПМАА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе, который проводили по методикам [7–10], полимеров-носителей в качестве дисперсионной среды использовали СКЭПТ. Синтез СКЭПТ-ПВП-ПМАК осуществляли двумя способами. В первом случае в присутствии радикального инициатора раздельно получали композиции СКЭПТ-ПВП и СКЭПТ-ПМАК, которые затем смешивали в различных условиях. Во втором случае в заранее приготовленную композицию СКЭПТ-ПВП в присутствии радикального инициатора вводили МАК. Полученные после удаления растворителя полимеры-носители формировали в виде гранул и вулканизовали до заданной густоты сетки (степень набухания в *n*-гептане 400–600%).

Ниже приводятся типичные методики синтеза полимера-носителя.

Получение полимера-носителя методом смешения композиций

Для синтеза использовали две обогреваемые термостатом трехгорлые колбы объемом 1–2 л, снабженные механической мешалкой, капельницей и обратным холодильником. В каждую из них в токе аргона, подаваемого в нижнюю часть колбы, наливали 400 мл гептана, нагревали при перемешивании до 50°C, постепенно вводили 80 г переосажденного СКЭПТ, и продолжали перемешивание до полного растворения каучука. Температуру поднимали до 70°C, вводили 0.8 г ДАК. В первую колбу вводили 18.2 г 4-винилпиридина (ВП), а во вторую – 17.6 г МАК, и проводили синтез в течение 10 ч. Композиции смешивали, нагревали до 100°C, и перемешивали в течение 1 ч. Получали бинарную полимерную композицию состава 77.56 мас. % СКЭПТ, 11.6 мас. % ПВП, 10.9 мас. % ПМАК. Затем вводили при перемешивании 2.4 г перекиси бензоила и отгоняли растворитель. Полимерную композицию формовали в виде гранул (2–3 мм) и вулканизовали при 100°C в течение 1 ч. Получали 112.3 г полимера-носителя, содержащего по анализу 11.6 мас. % ПВП и 10.9 мас. % ПМАК, массовое соотношение ПВП : ПМАК = 1.06, степень набухания в *n*-гептане 520%.

Получение полимера-носителя последовательным введением макролигандов

В трехгорлой колбе объемом 2.0 л по описанной выше методике при 70°C в течение 7 ч полу-

Таблица 1. Свойства никелевых ГИКС с различными макролигандами в реакции димеризации этилена в стационарных условиях (условия реакции: $T = 313\text{ K}$, $p = 0.2\text{ MPa}$, $\text{Al} : \text{Ni} = 10$, время – 10 ч)

Макролиганд	Активность, кг/г Ni ч	“Вымывание” никеля, % от исходного
ПВП	8.5	30
ПВП-ПМАК*	7.9	0
ПВП-ПМАК**	8.0	0
ПМАА	0.2	0

Примечание. Продолжительность экспериментов по “вымыванию” составляла 50–250 ч, $\text{Al} : \text{Ni} = 50$.

* Последовательная прививка.

** Смешение привитых композиций в растворе.

чили полимерную композицию СКЭПТ-ПВП, используя 105 г СКЭПТ, 21.0 г ВП, 3.1 г ДАК и 700 мл *n*-гептана. В охлажденную до 40°C композицию вводили 2.2 г ДАК и 13.6 г МАК и проводили синтез при 70°C в течение 9 ч. Бинарная полимерная композиция содержала 68.0 мас. % СКЭПТ, 19.2 мас. % ПВП и 12.8 мас. % ПМАК. Дальнейшие операции осуществляли аналогично описанным выше, используя 3.0 г перекиси бензоила, и получали 134.0 г полимера-носителя, содержащего по анализу 19.2 мас. % ПВП и 12.8 мас. % ПМАК, массовое соотношение ПВП : ПМАК = 1.50, степень набухания в *n*-гептане 820%.

Носитель на основе ПМАА получали по аналогичной методике при 70°C, используя в качестве растворителя бензол.

Для описанного выше синтеза использовали промышленный СКЭПТ с $\bar{M}_w = (2-3) \times 10^5$, содержанием пропилена 28 мас. % и содержанием двойных связей 2%, третий компонент – дициклопентадиен.

Полученные образцы полимеров-носителей подвергали экстракции селективными растворителями для оценки полноты синтеза и вулканизации композиций. Во всех случаях степень экстракции макролиганда не превышала 2 мас. % от количества введенного макролиганда. Количество золь-фракции СКЭПТ < 5 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены некоторые из этих носителей, условия их получения и свойства соответствующих никелевых ГИКС в димеризации этилена. ГИКС на основе бинарного макролиганда ПВП-ПМАК сохраняют все основные свойства ГИКС первого поколения, но превосходят последние по химической стабильности. Из данных таблицы следует, что способ получения СКЭПТ-ПВП-ПМАК не оказывает сколько-нибудь заметного

Таблица 2. Некоторые свойства различных гель-комплексов никеля в димеризации этилена

Образец	Полимер-носитель				Стационарная скорость димеризации, кг/г Ni ч	Селективность по бутену-1, %	“Вымывание” никеля, % от исходного
	порядок прививки к СКЭПТ*	природа макролиганда	содержание макролиганда, мас. %	массовое соотношение ПВП : ПМАК			
1	—	ПВП	10	—	12.4	10	30
2	1	ПВП-ПМАК	10	1.0	5.0	11	Нет
3	1	То же	33	0.8	13.6	10	»
4	1	»	35	1.5	17.5	10	»
5	1	»	28	0.6	10.1	10	10.0
6	1	»	23	1.62	12.8	10	13.5
7	2	»	40	0.8	16.3	10	Нет
8	2	»	34	1.5	18.8	10	»
9	2	»	26	1.24	14.0	11	»
10	2	»	25	0.71	9.7	11	8.3
11	2	»	20	1.70	12.5	11	15.1
12	3	»	26	1.3	16.6	9	>50
13	—	ПАА	6	—	0.2	88	Нет
14	—		10	—	2.0	86	»

* 1 – последовательная прививка, 2 – смешение привитых композиций, 3 – прививка статистического сополимера винилпиродина и метакриловой кислоты.

влияния на каталитические свойства никелевых ГИКС на их основе. Существенно лишь соотношение ПВП : ПМАК, находящееся в пределах 0.8–1.5. За пределами этого соотношения наблюдается снижение химической стабильности ГИКС. Системы на основе статистического сополимера ВП и МАК химически и каталитически нестабильны (образец 12).

ГИКС на основе ПМАА обладают исключительно высокой селективностью по бутену-1, недостижимой для известных никелевых металлокомплексных систем, высокой химической стабильностью и более низкой удельной каталитической активностью (образцы 13, 14).

Для выявления возможных причин различий в каталитических свойствах никелевых ГИКС на основе ПВП, ПВП-ПМАК и ПМАА, безусловно связанных с природой макролиганда, исследовали ИК-спектры соответствующих гель-комплексов.

В ИК-спектрах исследованных полимеров-носителей сохраняются все характеристические полосы исходного СКЭПТ. При содержании макролиганда более 10% наблюдается уменьшение и даже исчезновение полос, характеризующих ненасыщенность СКЭПТ (3060, 1620, 950 и 930 cm^{-1}).

В носителях СКЭПТ-ПВП и СКЭПТ-ПВП-ПМАК имеются полосы, свойственные ПВП. Наиболее интенсивная из них – полоса 1600 cm^{-1} , относящаяся к свободному пиридиновому кольцу.

В носителях СКЭПТ-ПМАК и СКЭПТ-ПВП-ПМАК наблюдаются полосы, характер-

ные для ПМАК, в первую очередь 1720 cm^{-1} , соответствующая карбонильной группе.

В ИК-спектрах СКЭПТ-ПВП-ПМАК происходит уширение полос 1600 и 1720 cm^{-1} , что, по нашему мнению, свидетельствует о существовании полимер-полимерного комплекса, образующегося вследствие возникновения донорно-акцепторных связей между пиридиновыми кольцами ПВП и карбоксильными группами ПМАК.

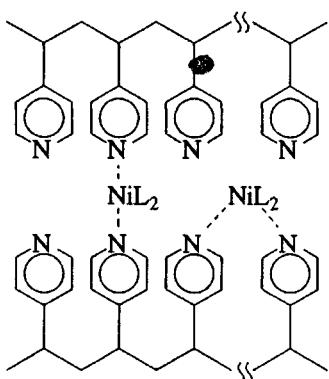
В носителе СКЭПТ-ПМАА присутствуют все полосы, характерные для поламида. Наиболее интенсивной является полоса 3300–3330 cm^{-1} .

Для получения гель-комплексов никеля набухшие частицы полимера-носителя обрабатывают раствором соединения никеля в общем для них растворителе (например, в смеси толуол-метанол в случае неорганических солей никеля). Избыток соединения никеля многократно отмывают тем же растворителем.

На основании данных элементного анализа по содержанию никеля в гель-комплексах и в отмывках установлено, что независимо от условий получения гель-комплекса (растворитель, природа соединения никеля, его избыток в растворе, температура и т.д.), для каждого полимера-носителя образуется гель-комплекс со строго определенным, неизменным мольным соотношением N : Ni. Для ПВП и ПВП-ПМАК оно составляет 4 : 1, для ПМАА 2 : 1.

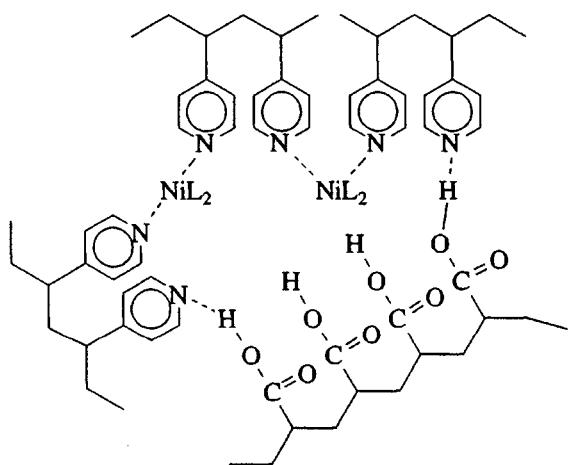
На основании ранних [7] и вновь полученных данных ИК-спектроскопии и элементного анализа

структуре комплекса СКЭПТ-ПВП- NiL_2 (L – низкомолекулярный лиганд или кислотный остаток) можно представить следующим образом:



Два координационных места иона никеля заняты функциональными группами звеньев полимерного лиганда. На это указывает появление полосы поглощения при 1640 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям пиридинового кольца со связанный электронной парой у атома азота при соответствующем уменьшении интенсивности полосы при 1600 cm^{-1} , относящейся к свободным пиридиновым кольцам. После активации исходного гель-комплекса АОС характер координации никеля в ГИКС сохраняется.

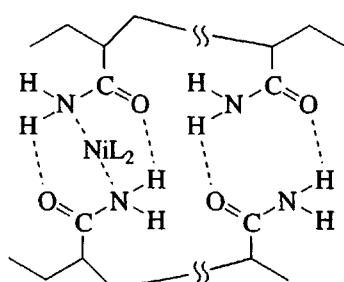
В комплексе СКЭПТ-ПВП-ПМАК- NiL_2 ион никеля также координирован по атому азота пиридинового цикла (появление полосы 1640 cm^{-1}). При этом не изменяется характер полосы 1720 cm^{-1} , что, по-видимому, свидетельствует о сохранении полимер-полимерного комплекса ПВП-ПМАК в целом. При формировании ГИКС (после обработки АОС) характер ИК-спектров в указанных областях не изменяется, что указывает на сохранение структуры координированного комплекса никеля. На основании этих данных в сочетании с результатами элементного анализа структура комплекса NiL_2 с ПВП-ПМАК может быть изображена так:



Как следует из приведенной схемы, ион никеля может координироваться с пиридиновыми кольцами, принадлежащими как одной цепи, так и разным цепям ПВП.

В ИК-спектре комплекса СКЭПТ-ПМАА- NiL_2 наблюдается смещение полосы в области 3320 – 3400 cm^{-1} , соответствующее валентным колебаниям $\nu_{\text{N-H}}$. Положение и интенсивность полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ практически не меняется. Это свидетельствует в пользу координации иона никеля по атому азота. В то же время карбонильная группа не участвует во взаимодействии с никелем.

На основании этих данных в сочетании с результатами элементного анализа и учетом водородных связей и кооперативного эффекта структура комплекса NiL_2 с ПМАА может быть изображена в виде следующей двутяжной структуры, в которой координация иона никеля осуществляется единственным образом:



Итак, в изученных гель-комплексах и ГИКС, как и для ГИКС первого поколения, координация иона никеля происходит только по атому азота, а карбоксильная или карбонильная группы формально не принимают в ней непосредственного участия. Однако возникающее межцепное взаимодействие существенно влияет на поведение иммобилизованного комплекса в целом. Иными словами, донорно-акцепторные или водородные связи выступают в роли "внешнего" лиганда. Этим обусловлено повышение прочности связывания никеля. ГИКС на основе статистического сополимера ВП-МАК (табл. 2, образец 12), в которых, вероятно, отсутствует возможность образования кооперативной системы межцепных донорно-акцепторных связей, малостабильны. "Вымывание" никеля наблюдается практически с первых же минут протекания димеризации. Существование интервала оптимальных значений соотношения ПВП : ПМАК в бинарном макролиганде дополнительно указывает на образование полимер-полимерного комплекса. Как следует из табл. 2 (образцы 5, 6, 10, 11) выход за его пределы приводит к снижению химической стабильности ГИКС из-за наличия не связанных в комплекс цепей ПВП или ПМАК.

Повышение селективности по бутену-1 в димеризации этилена в случае ПМАА мы связываем с моновариантностью структуры активных

центров соответствующих ГИКС, обусловленной моновариантностью двутяжной структуры гель-комплекса СКЭПТ-ПМАА-NiL₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Сметаник В.И., Попов В.Г. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 6. С. 1377.
2. Кабанов В.А., Сметаник В.И., Прудников А.И. // Хим. пром-сть. 1979. № 11. С. 16.
3. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. // Macromol. Chem. Phys., Suppl. 1981. 5. P. 121.
4. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. // Proc. V Intern. Symp. on the Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Novosibirsk, 1986. Pt 2. P. 301.
5. Сметаник В.И. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 2. С. 127.
6. Володин В.В., Шупик А.Н., Шапиро А.М., Сметаник В.И., Прудников А.И., Ульянова М.В., Воронина З.Д., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 496.
7. Кабанов В.А., Мартынова М.А., Плужнов С.К., Сметаник В.И., Чедия Р.В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 18. № 4. С. 1012.
8. Кабанов В.А., Гришин Г.А., Мартынова М.А., Прудников А.И., Розенберг Л.М., Сметаник В.И., Чедия Р.В. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 24. № 6. С. 1427.
9. Буданцева Т.В., Литвинов И.А., Сметаник В.И., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 588.
10. Кабанов В.А. М., 1980. 21 с. – Деп. в ВИНТИ 09.06.80, № 2290.

Synthesis of Nickel Gel-Complexes Bearing Nitrogen-containing Macroligands and IR Spectroscopic Study of Their Structure

N. A. Zeinalov, A. V. Ivanyuk, O. I. Adrov, G. N. Bondarenko, O. P. Komarova,
M. A. Martynova, V. I. Smetanyuk, M. V. Ul'yanova, A. A. Efendiev, and **A. I. Prudnikov**

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

Polymeric supports of gel-immobilized metal-complex catalytic systems based on nitrogen-containing macroligands—polymer-polymer complexes between poly(4-vinylpyridine) and poly(methacrylic acid) and poly(methacrylamide), which can form a cooperative system of interchain donor-acceptor or hydrogen bonds, were synthesized. The synthesized supports preserve all the main advantages of nickel gel-immobilized metal-complex catalytic systems of the first generation based on poly(4-vinylpyridine), although differ by the stronger binding of the catalytically active transition-metal complexes. In addition, the systems based on poly(methacrylamide) show high selectivity with respect to 1-butene in dimerization of ethylene. The IR spectra of nickel gel-complexes with new macroligands were studied. It was shown that only the nitrogen atom is involved in coordination with nickel. Carboxyl or carbonyl groups do not formally participate directly in coordination but function as "external" ligands increasing the stability of the system as a whole.