

УДК 542. 973:541. 17:542.91:546.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Н.А.Зейналов

*Институт химических хроблем им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана,
Баку, Аз. 1143, пр.Г.Джавида 29, e-mail: efendi@lan.ab.az*

Синтезированы полимерные носители для гель-иммобилизованных металлокомплексных каталитических систем на основе азотсодержащих макролигандов - полимер-полимерного комплекса поли-4-винилпиридина с полиметакриловой кислотой и полиметакриламида. Исследованы ИК-спектры гель-комплексов никеля с новыми макролигандами. Изученные катализаторы обладают высокой химической активностью, селективностью по бутену-1 и стабильностью в димеризации этилена.

Ключевые слова: *поливинилпиридин, полиметакриловая кислота, полиметакриламид, макролиганды, полимерный носитель.*

Гель-иммобилизованные металлокомплексные каталитические системы (ГИКС), представляют собой нанокластеры комплексов переходных металлов с макролигандами, диспергированные в объеме гелеобразного полимерного носителя. 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 дисперсной фазой [1,2].

ГИКС объединяют в себе достоинства гомогенных и гетерогенных катализаторов и лишены ряда некоторых из присущих им недостатков. Они характеризуются доступностью активных центров во всем объеме каталитической частицы, высокой удельной и интегральной производительностью, эффективностью массо- и теплообмена, повышенной стабильностью во времени, способностью к многократной регенерации. Отсутствие хрупкого разрушения даже при интенсивном перемешивании, легкость «взвешивания» и простота отделения частиц ГИКС от продуктов реакции делают ГИКС-процессы оптимальными для создания высокоэффективных и экологически безопасных жидкофазных нефтехимических производств [3,4].

Для процессов ди- и олигомеризации низших олефинов эффективными оказались никелевые ГИКС, представляющие собой комплексы двухвалентного никеля, иммобилизованные на привитом к этиленпропиленовому синтетическому каучуку (СКЭПТ) поли-4-винилпиридина (ПВП), выполняющем роль макролиганда. При обработке такого гель-комплекса (ГК) никеля алюминийорганическими соединениями (АОС) образуются активные ГИКС [3,5].

Однако, наряду с совокупностью указанных выше достоинств, у этих ГИКС были выявлены некоторые недостатки. Первый из них проявляется при введении в реакционную среду большого избытка АОС (соотношение $Al/Ni \geq 50$), необходимого для защиты ГИКС от отравления каталитическими ядами в случае присутствия их в сырье в заметных количествах (≥ 100 ppm). В результате происходит переход («вымывание») части иммобилизованного никеля в раствор в виде растворимого комплекса никеля с АОС. При иммобилизации никеля на ПВП не удается преодолеть еще один недостаток, характерный для всех известных никелевых металлокомплексных катализаторов, заключающийся в низкой их селективности по бутену-1 при димеризации этилена [3,6].

С целью устранения упомянутых выше недостатков нами были синтези-

рованы полимерные носители с двумя новыми макролигандами:

- а) бинарный макролиганд ПВП-ПМАК (полиметакриловая кислота),
- б) полиметакриламид (ПМАА).

Основным их отличием от ПВП является существование межцепного взаимодействия, что в определенной мере должно было отразиться на структуре ГК никеля и что явилось причиной положительных изменений в каталитических свойствах ГИКС на их основе.

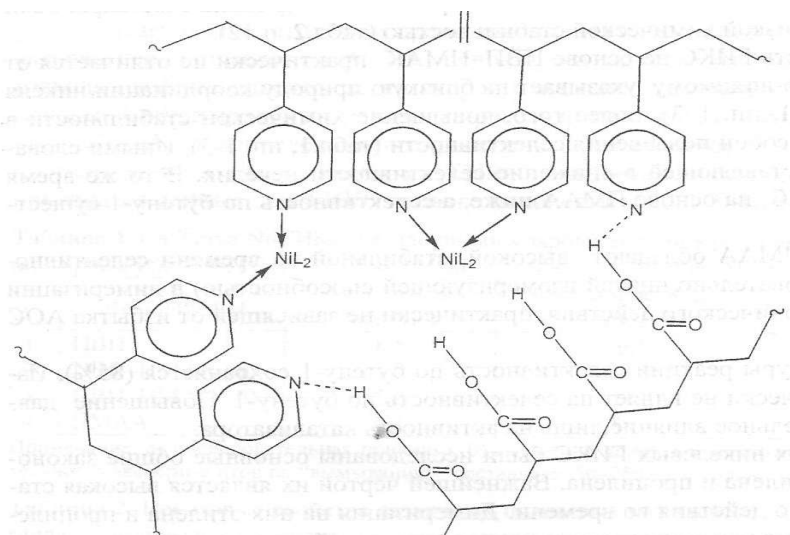
В настоящей работе методом ИК-спектроскопии были исследованы ГК никеля, иммобилизованные на СКЭПТ-ПВП-ПМАК и СКЭПТ-ПМАА. Также изучены некоторые свойства полученных никелевых ГИКС в реакции димеризации этилена.

Полимерные носители получали по методике [6,7], прививкой виниловых мономеров к СКЭПТ, причем носитель СКЭПТ-ПВП-ПМАК получали двумя способами:

- а) последовательной прививкой к СКЭПТ ПВП и ПМАК,
- б) смешением при 80-100⁰С пред-

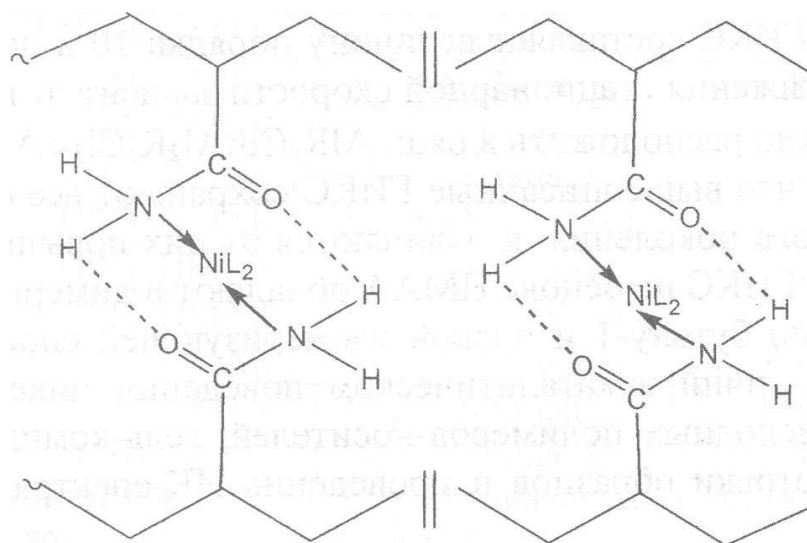
варительно полученных привитых сополимеров СКЭПТ-ПВП и СКЭПТ-ПМАК в углеводородном растворителе.

В спектре полимера-носителя с бинарным макролигандом СКЭПТ-ПВП-ПМАК присутствуют все полосы, характерные для каждого из гомополимеров. Вместе с тем уширение характеристических полос 1600 см⁻¹ (ПВП) и 1720 см⁻¹ (ПМАК), свидетельствует об образовании в неводной среде полимер-полимерного комплекса ПВП-ПМАК. Электронно-микроскопические данные подтверждают это заключение, так как в структуре полимера-носителя СКЭПТ-ПВП-ПМАК образуются однотипные домены, на которых фиксируются переходные металлы. Согласно ИК-спектральным данным, ГК СКЭПТ-ПВП-ПМАК-NiL₂ (где L- низкомолекулярный лиганд или кислотный остаток) по своей структуре аналогичны ГК никеля с СКЭПТ-ПВП [5]. Никель координирован по атому азота ПВП (появление полосы 1640 см⁻¹) с соотношением 1:2. Структура ГК может быть представлена следующим образом:



В ИК-спектре полимера-носителя СКЭПТ-ПМАА наблюдаются полосы поглощения в области 3300-3330 см⁻¹, соответствующие амидной группе. При иммобилизации никеля наблюдается смещение (расширение) полосы в область 3320-3400 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям N-H.

Положение и интенсивность полос ν C=O (1620 и 1680 см⁻¹) практически не меняется. Это свидетельствует в пользу координации иона никеля по азоту амидной группы за счет неподеленной пары электронов:



После активации АОС всех никелевых ГК характер координации никеля на макролиганде не изменяется.

Для всех изученных систем характерна координация никеля непосредственно по атому азота. Их отличие от ГИКС на основе ПВП заключается в образовании в макролиганде водородных связей, что, по нашему мнению, обеспечивает высокую химическую стабильность изученных ГИКС.

Повышенная селективность никелевых ГИКС на основе ПМАА может быть объяснена тем, что, в отличие от бинарного

макролиганда, структура комплекса (с учетом водородных связей) может быть описана единственным образом.

Каталитические свойства полученных катализаторов исследовались в реакции димеризации этилена.

В таблице приведены некоторые свойства синтезированных никелевых ГИКС в димеризации этилена. Для сравнения приведены также данные для ГИКС на основе ПВП и макролиганда, полученного прививкой к СКЭПТ статистического сополимера 4-винилпиридина с метакриловой кислотой (СП-ВП-МАК).

Свойства Ni-ГИКС с различными макролигандами в реакции димеризации этилена в статических условиях.

Образец	Макролиганд	Активность,	Селективность по бутену-1, %	«Вымывание» * никеля, % от исходного
		кг/г Ni. ч		
1	ПВП	8.5	9.1	30
2	ПВП-ПМАК а)	7.9	11.2	0
3	ПВП-ПМАК б)	8.0	11.3	0
4	СП-ВП-МАК	10.2	8.9	50
5	ПМАА	0.2	86.5	0

Примечание: а) последовательная прививка, б) смешение привитых композиций в растворе, $T=313K$; $P=0.2MPa$; мольное соотношение $Al/Ni=10$; время=10 ч, *продолжительность экспериментов по «вымыванию» составляла 50-250 ч, мольное соотношение $Al/Ni=50$.

ГИКС на основе ПВП-ПМАК независимо от способа получения обладают существенно более высокой прочностью связывания никеля при сохранении

остальных свойств, характерных для ГИКС на основе ПВП (образцы 2, 3).

ГИКС на основе СП-ВП-МАК (образец 4), в которых отсутствует

межцепное взаимодействие, малостабильны и «вымывание» никеля наблюдается практически с первых минут протекания димеризации.

ГИКС на основе ПМАА обладают высокой прочностью связывания никеля и исключительно высокой селективностью по бутену-1 в димеризации этилена, недостижимой для известных никелевых каталитических систем. При этом снижается удельная каталитическая активность, хотя такие ГИКС остаются достаточно активными для их эффективного использования на практике (образец 5).

Суммируя полученные результаты, можно отметить следующее. В изученных

ГК координация иона никеля происходит только по азоту пиридинового кольца, а карбоксильная или карбонильная группы формально не участвуют непосредственно в координации никеля. Однако возникающее межцепное взаимодействие оказывает существенное влияние на поведение иммобилизованного комплекса в целом. С этим связано повышение прочности фиксации никеля. Одновременное повышение селективности в случае ПМАА мы связываем с моновариантностью структуры активных центров соответствующих ГИКС, что обусловлено моновариантностью структуры ГК СКЭПТ-ПМАА-NiL₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Сметанюк В.И., Попов В.Г. Гелеобразные каталитические системы с иммобилизованными активными центрами для полимеризации олефинов. // Докл.АН.СССР. 1975. Т.225. №6. С.1377.
2. Efendiev A.A. Metal Complex Catalysts Immobilized in Polymer Gels. //Macromol.Symp. 2000. V.156. P.156.
3. Сметанюк В.И. Перспективы использования гель-иммобилизованных металлокомплексных каталитических систем в жидкофазных нефтехимических процессах. //Нефтехимия. 1995. Т.35. №2. С.127.
4. Efendiev A.A., Shakhtakhtinski T.N., Zeinalov N.A. Preparation of physically heterogeneous and chemically homogeneous catalysts on the base of metal complexes immobilized in polymer gels. // In: "Studies in Surface Science and Catalysis" E.Gaigneaux et al. (Editors). Elsevier Science B.V., Louvain-la-Neuve, Belgium. 2002.V.143. P.313.
5. Зейналов Н.А., Иванюк А.В., Прудников А.И. и др. Каталитические свойства и структура новых гель-иммобилизованных комплексов никеля // Докл. РАН. 1996. Т.348. №2.С.207.
6. Зейналов Н.А. Комплексы никеля, титана и циркония иммобилизованные в полимерных гелях в реакциях димеризации этилена и пропилена. //Химические проблемы. 2010. №1.С.15.
7. Зейналов Н.А., Иванюк А.В., Адров О.И. и др. Синтез гель-комплексов никеля с азотсодержащими макролигандами и исследование их структуры методом ИК-спектроскопии. // Высокомолек. соед. А.1997. Т.39.№8. С.1318.

**YENİ GEL-İMMOBİLİZƏ OLUNMUŞ NİKEL KOMPLEKSLƏRİNİN
QURULUŞU VƏ XASSƏLƏRİ**

N.A.Zeynalov

Azot tərkibli makroliqandlar-poli-4-vinilpiridin və polimetakril turşusundan ibarət polimer-polimer komplekslərinin və polimetakrilamidin əsasında gel-immobilizə olunmuş metal kompleks katalitik sistemlər üçün polimer daşıyıcılar sintez edilmişdir. Yeni makroliqandlarla nikelin gel-komplekslərinin İQ-spektrləri tədqiq edilmişdir. Öyrənilən katalizatorlar etilenin dimerləşməsi reaksiyasında yüksək kimyəvi aktivlik, buten-1-ə nəzərən selektivlik və sabillik göstərilər.

Açar sözlər: polivinilpiridin, polimetakril turşusu, polimetakrilamid, polimer daşıyıcı

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF NEW GEL-IMMOBILIZED COMPLEXES OF
NICKEL**

N.A. Zeynalov

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, have been synthesized. The IR spectra of nickel gel-complexes with new macroligands have been analysed. It revealed that the catalysts exhibit high chemical activity, selectivity with respect to butene-1 and stability in dimerization of ethylene.