

УДК 74:541.49+542.952:547.313

ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МАКРОЛИГАНДАМИ

Н.А.Зейналов

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

Синтезированы гель-комплексы титана и циркония, иммобилизованные на полимерных носителях, содержащих поли-4-винилпиридин и полиметакриламид в качестве макролигандов. Исследованы ИК-спектры гель-комплексов титана и циркония с новыми макролигандами. Полученные на их основе гель-иммобилизованные металлокомплексные каталитические системы проявили в димеризации этилена исключительно высокую селективность по бутену-1 (99,9%).

Ключевые слова: полимер-носитель, металлокомплексы, гель-иммобилизованные системы, полимер-полимерный комплекс, димеризация этилена

Металлополимерные комплексы привлекают пристальное внимание исследователей как новый класс катализаторов, выгодно отличающихся от обычных каталитических систем повышенной стабильностью и селективностью в ряде каталитических процессов.

Среди такого ряда металлополимерных комплексных катализаторов особое место занимают иммобилизованные в полимерных гелях комплексы, способные набухать в реакционной среде, благодаря чему катализ осуществляется не только на поверхности, но и по всему объему катализатора как в случае гомогенных комплексов. С другой стороны, такие катализаторы, подобно гетерогенным катализаторам, могут легко отделяться от реакционной среды и использоваться повторно [1-4].

В сообщениях [5,6] были представлены результаты исследований гель-комплексов (ГК) никеля, иммобилизованных на поли-4-винилпиридине (ПВП), и полиметакриламиде (ПМАА), выполняющих роль макролиганда. Методом ИК-спектроскопии было показано, что координация никеля протекает по азоту. Ни пиридиновое кольцо ПВП, ни карбонильная группа ПМАА непосредственно в координации не участвуют.

Характер ИК-спектров ГК титана и циркония с ПВП и ПМАА отличается от

характера ИК-спектров ГК никеля и свидетельствует об участии пиридинового кольца ПВП и карбонильной группы ПМАА в координации с металлом.

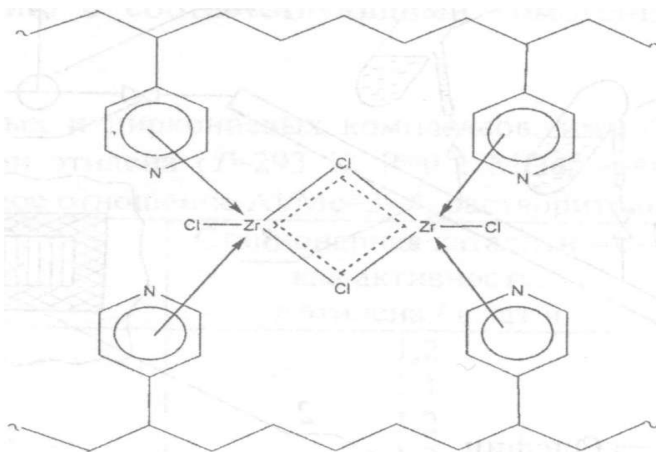
В настоящей работе методом ИК-спектроскопии были исследованы ГК дибутоксицирконийдихлорида ($Zr(OR)_2Cl_2$) и дибутоксититандихлорида ($Ti(OR)_2Cl_2$), иммобилизованные на сшитый привитой сополимер тройного этиленпропилендиенового синтетического каучука (СКЭПТ) - ПВП и СКЭПТ-ПМАА. Также изучены некоторые свойства полученных титановых и циркониевых гель-иммобилизованных каталитических систем (ГИКС) в реакции димеризации этилена.

В ИК-спектрах ГК титана и циркония СКЭПТ-ПВП наряду с координацией по атому азота (появление полосы 1640см^{-1}), наблюдается также координация, характерная для комплексов аренового типа, о чем свидетельствует появление полосы в области 1500см^{-1} .

В длинноволновой области спектра ГК СКЭПТ-ПВП- $Zr(OR)_2Cl_2$ наблюдается две полосы средней интенсивности при 280 и 390см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей $Zr-Cl$. Заметных полос в области $1000-1100\text{см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям $C-O$ ($\nu C-O$), и полос около 600см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $Zr-O$ ($\nu Zr-O$), в спектре не наблюдается. На основании

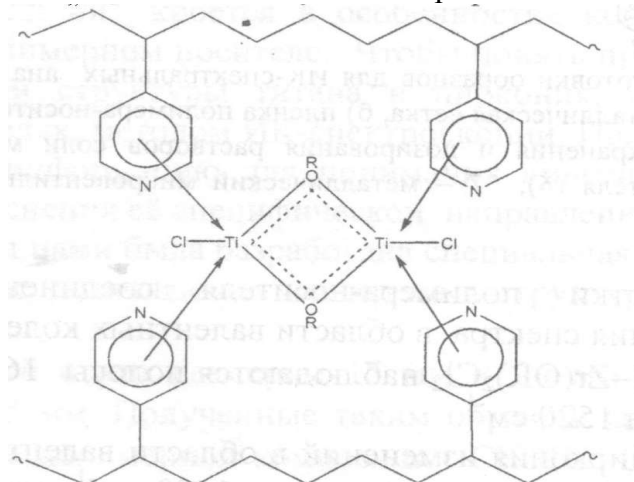
вышеизложенного, а также данных элементного анализа, структуру образую-

щегося ГК циркония можно схематически представить так:



В отличие от ГК СКЭПТ-ПВП- $Zr(OR)_2Cl_2$ в длинноволновой области спектра ГК СКЭПТ-ПВП- $Ti(OR)_2Cl_2$) помимо полосы 380 см^{-1} , относящейся к концевой связи $Ti-Cl$, появляются новые полосы поглощения в области 1010 и 800

см^{-1} , характеризующие наличие связей $Ti-O-C$. В этом случае структуру ГК титана, с учетом того, что по данным элементного анализа соотношение N/Ti составляет $2:1$, можно схематически изобразить следующим образом:



После обработки ГК циркония или титана алюминийорганическими соединениями (АОС) в спектре активированного ГК металла сохраняются все полосы, характеризующие координацию металлов и появляются интенсивные полосы в области $500-600\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связей $Al-C$. Полосы, характеризующие связи $Me-Cl$, практически исчезают. Появляется новая, интенсивная полоса с максимумом при 270 см^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям $Al-C$.



Последнее указывает на то, что обработка иммобилизованных на

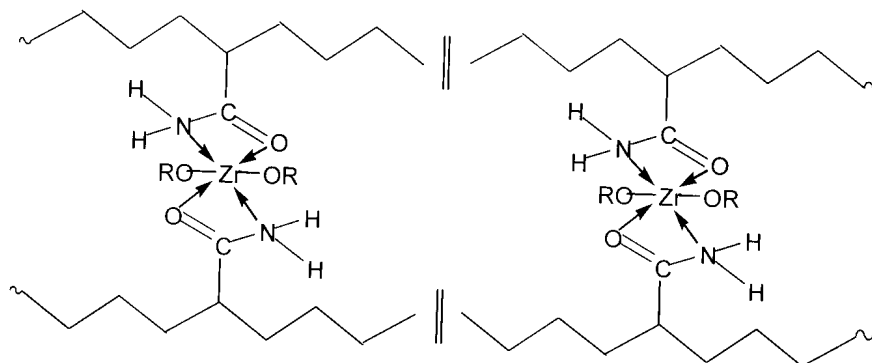
полимере-носителе соединений циркония и титана АОС приводит их к алкилированию.

В спектре ГК циркония наблюдается смещение двух полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям карбонила амидной группы ($1680-1620$) в одну широкую полосу в области $1640-1620\text{ см}^{-1}$. Сдвиг в длинноволновую область менее значителен, чем в случае ГК титана. Исходя из этих данных, можно предположить, что карбонильная группа слабо участвует в координации с металлом.

Широкая полоса поглощения в области $3300-3330\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к валентным колебаниям $N-H$. Широкие, но слабые полосы поглощения в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$ могут быть

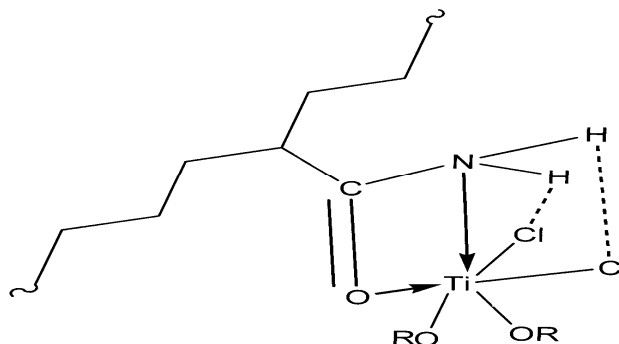
отнесены к валентным колебаниям С–О в $Zr(OR)_2Cl_2$, а 500-600 cm^{-1} к Zr–O. В длинноволновой области полос поглощения нет, т.е. связи Zr–Cl в ГК

отсутствуют. С учетом вышеуказанного, структура ГК циркония в этом случае может быть представлена следующим образом:



Наблюдаемый в спектре ГК СКЭПТ-ПМАА- $Ti(OR)_2Cl_2$ более резкий сдвиг полосы поглощения валентных колебаний С–О в длинноволновую область (широкая полоса 1650-1500 cm^{-1}) с одновременным усилением ее интенсивности, свидетельствует в пользу участия карбонильной группы в координации с металлом. Наличие сдвига полосы валентных колебаний N–H связи в длинноволновую область указывает также на участие NH_2 -групп в комплексообразовании. В спектре

ГК появляются слабые полосы поглощения в области 1000-1100 и 500 cm^{-1} , относящиеся соответственно к колебаниям связей С–О и Ti–O. Кроме того, в низкочастотной области спектра этого ГК присутствуют полосы поглощения 380 cm^{-1} (ν Ti–Cl) средней интенсивности, относящиеся к колебаниям концевой связи Ti–Cl. Исходя из этого, структуру образующегося при этом ГК можно схематически представить следующим образом:



Как и в случае никелевых ГК, после их обработки АОС координация циркония и титана на макромолекуле не изменяется.

В таблице приведены некоторые свойства синтезированных циркониевых и титановых ГИКС в реакции димеризации

этилена. В отличие от никелевых, указанные циркониевые и титановые ГИКС проявляют крайне низкую каталитическую активность при исключительно высокой селективности по бутену-1.

Каталитическая активность и селективность циркониевых и титановых ГИКС с различными макролигандами в реакции димеризации этилена

№	Каталитическая система	Каталитическая активность этилена	Селективность по бутену-1, %
		г кат. ч	
1	СКЭПТ-ПВП- $Ti(OR)_2Cl_2$	1.2	99.9
2	СКЭПТ-ПВП- $Zr(OR)_2Cl_2$	1.1	99.9

3	СКЭПТ-ПМАА-Ti(OR) ₂ Cl ₂	1.2	99.9
4	СКЭПТ-ПМАА-Zr(OR) ₂ Cl ₂	1.2	99.9

Условия реакции: $T=293$ К, $P=0,2$ МПа, время -100 ч, сокатализатор - триизобутилалюминий, мольное соотношение $Al/Me=3$, ($Me=Zr, Ti$) растворитель – н.гептан.

По-видимому, причиной резкого снижения активности циркониевых и титановых ГИКС по сравнению с гомогенными каталитическими системами является, наряду с координацией металлов циркония и титана по атому азота, наличие ярко выраженного взаимодействия

указанных металлов по всей π -электронной системой макролиганда.

Таким образом, высокая селективность комплексов, иммобилизованных в полимерных гелях, обусловлена их высокой структурной упорядоченностью.

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. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. Catalytic behaviour of metal-complexes immobilized in functional polymeric carriers.// Macromol.Chem.Phys.Suppl.1981.V.5.P.1 21.
3. Efendiev A.A. Metal Complex Catalysts Immobilized in Polymer Gels //Macromol.Symp. 2000.V. 156.P.156.
4. Сметанюк В.И. Перспективы использования гель-иммобилизованных металлокомплексных каталитических систем в жидкофазных нефтехимических процессах. //Нефтехимия. 1995.Т.35.№2.С.127.
5. 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-Neuvi.Belgium. 2002.V.143.P.313.
6. 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.

AZOT TƏRKİBLİ MAKROLİQANDLARLA TİTAN VƏ SİRKONIUMUN İMMOBİLİZƏ OLUNMUŞ GEL-KOMPLEKSLƏRİNİN KOORDİNASIYASININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

N.A.Zeynalov

Poli-4-vinilpiridin və polimetakrilamid tərkibli makroliqandlardan ibarət polimerlərə immobilizə olunmuş titan və sirkonium gel-kompleksləri sintez olunmuşdur. Yeni makroliqandlarla titan və sirkoniumun gel-komplekslərinin İQ-spektrləri tədqiq edilmişdir. Onların əsasında alınmış gel-immobilizə olunmuş metal kompleks katalitik sistemlər etilenin dimerləşməsində buten-1-ə (99,9%) nəzərən olduqca yüksək selektivlik göstərilər.

Açar sözlər: polimer-daşıyıcı, gel-immobilizə olunmuş metal kompleks, etilenin dimerləşməsi

PECULIARITIES OF TITANIUM AND ZIRCONIUM COORDINATION IN GEL-IMMOBILIZED COMPLEXES WITH NITROGEN CONTAINING MACROLIGANDS

N.A.Zeynalov

Synthesized gel-complexes of titanium and zirconium, immobilized on polymer carriers, containing poly-4-vinylpyridine and polymetacrylamide as macroligands. The IR spectra of titanium and zirconium gel-complexes with new macroligands have been studied. Gel-immobilized metal complex catalytic systems showed in the dimerization of ethylene exceptionally high selectivity with respect to butene-1 (99.9%).

Key words: *polymer carrier, metal complex, gel-immobilized systems, dimerization of ethylene*