

УДК 678.044

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА ОСНОВЕ
ДИТИОФОФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ**

**С.Р.Рафиева, Г.Н.Гасанова, Я.А.Аббасов, Г.С.Мартынова,
Э.Г.Исмаилов, Ф.А.Насиров, Н.Ф.Джанибеков, Р.Б.Ахвердиев, Р.Р.Зарбалиев**

*Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана,
AZ 1025 Баку, пр. Ходжалы, 30, e-mail: jnazil@mail.ru; j.nazil@yahoo.com*

Приводятся результаты исследований спектроскопических, термических и каталитических свойств индивидуальных и нанесенных на морденит дитиофосфатных комплексов Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). С использованием метода ЭМР спектроскопии идентифицированы промежуточные парамагнитные комплексы и суперпара - и/или ферромагнитные кластеры никеля, кобальта в каталитических системах полимеризации бутадиена. Обсуждается строение и природа активных центров этих реакций

Ключевые слова: дитиофосфорилированный морденит, парамагнитные комплексы, ферромагнитные кластеры, полимеризация бутадиена.

Заметный прогресс в области синтетической химии и технологии получения наноструктурированных систем в настоящее время позволяет создавать практически важные каталитические процессы, протекающие с высокими выходами и стереоселективностью [1-5]. Например, использование наноструктурированных цеолитов позволило на 40% повысить выход бензиновых фракций по сравнению с применением обычных катализаторов [4,5]. Институтом катализа СО РАН с участием научных организаций Китая разработаны наноструктурированные катализаторы на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит для получения дизельных топлив с низкой температурой застывания. Полученный материал SAPO-31 представлял собой поликристаллы, состоящие из наноразмерных кристаллов. Были разработаны катализаторы с Mo-содержащими наночастицами, позволяющими в одну стадию превращать метан в ароматические углеводороды с селективностью по бензолу выше 80%. Указывается, что размер наночастиц в исходном катализаторе регулируется составом, концентрацией и pH исходных пропиточных растворов [5].

На протяжении более чем 20 лет в Институте нефтехимических процессов исследовались дитиофосфатные комплексы переходных металлов в качестве катализаторов процессов олиго-, поли- и сополимеризации олефиновых углеводородов [6,7]. Было установлено, что гетерогенизированные путем нанесения на твердые носители катализаторы обладали подобно гомогенным аналогам высокой селективностью, отличались однородностью активных центров и легкостью их модифицирования, и вместе с этим, термостабильностью, длительным сроком службы и регенерируемостью [8-10].

В данной работе приведены результаты исследований дитиофосфатных комплексов хрома(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), полученных на базе морденита, методами спектроскопии и термического анализа.

Приводятся результаты сравнительного исследования каталитических свойств этих комплексов в реакции полимеризации в гомогенной и гетерогенной средах. Сравниваются промежуточные магнитные продукты реакции компонентов каталитической системы с применением электронного магнитного резонанса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дитиофосфатных комплексов на мордените был осуществлен в две стадии как в [11]. Сначала фосфоросерниением морденита с P_2S_5 получали образцы дитиофосфат-морденита, затем проводили реакцию дитиофосфат-морденита с неорганическими солями Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Синтезированные металлокомплексы были охарактеризованы методами ИК- и электронной спектроскопии диффузного отражения, термического анализа, электронного магнитного резонанса (ЭМР). Образование на мордените дитиофосфатных комплексов металлов было подтверждено сравнительным анализом ИК- и электронных спектров диффузного отражения свободных и связанных с морденитом комплексов Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II).

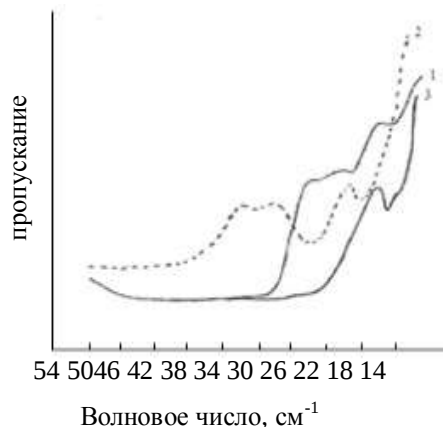
Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) в области 50000-10000

$см^{-1}$ были сняты при комнатной температуре на спектрофотометре Specord M40. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре JES-PE-3, Jeol, Япония, с рабочей частотой 9.3 ГГц при температуре 293-543 К. Поле калибровали по Mn^{2+}/MgO . Значения g-фактора определяли по положению сигнала ДФПГ. ДТА-ТГА исследования проводились на дериватографе Q-1500D MOM в температурной области 20-500°C. Масса испытуемого образца составляла 0.1г, чувствительность ТГ-шкалы=100, чувствительность гальванометра ДТА=250 μV , DTG=500 μV , скорость подъема температуры в ходе эксперимента = 5°/мин, скорость движения бумаги 2.5 мм/мин. В качестве эталона использовали $\alpha-Al_2O_3$. Испытания проводились в атмосфере воздуха в Pt-тиглях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров ЭСДО и ЭПР дитиофосфатных комплексов никеля, меди и кобальта показал следующее.

В электронных спектрах диффузного отражения МДФ никеля (II) наблюдаются полосы поглощения (п.п.) при 14000, 18000-25000 и 30000 $см^{-1}$ (рис.1 кр.1), которые могут быть приписаны четырехкоординированным диамагнитным комплексам никеля (II) с плоско-квадратным строением. В спектрах ЭПР, зарегистрированных при 77 и 300К каких-либо сигналов не обнаружено.



Известно, что при электронной конфигурации d^8 возникает особая склонность к образованию четырехкоординационных диамагнитных плоских производных, особенно с лигандами сильного поля, когда стерические затруднения мешают образованию высоких координационных чисел. Такие комплексы обычно имеют п.п. при 14000 и 18000-25000 $см^{-1}$. Более интенсивную п.п. при 30000 $см^{-1}$ относят к полосе с переносом заряда (ППЗ) [12,13].

Рис.1. Электронные спектры диффузного отражения дитиофосфатных комплексов никеля (кривая 1), меди (кривая 2) и кобальта (кривая 3).

Для МДФ меди(II) в ЭСДО наблюдаются полосы поглощения (п.п.) при 14000, 17500 и 23500 см^{-1} (рис.1, кр.2). Из наблюдаемых п.п. к d-d-переходам иона Cu^{2+} можно отнести полосы при 14000 и 17500 см^{-1} , а поглощение при 23500 см^{-1} – к полосе с переносом заряда (ППЗ). В спектрах ЭПР нанесенных на морденит-дитиофосфатных комплексов Cu(II) обнаруживается характерный для массивных и концентрированных растворов дитиофосфатных комплексов Cu(II) сигнал, со слегка различающимися значениями g-фактора и констант сверхтонкого взаимодействия [14,15]. В случае нанесенных комплексов Cu(II), наблюдаемые в ЭСДО и ЭПР спектрах, сигналы обусловлены квадратно-пирамидальным, почти плоско-квадратным строением, закрепленного на поверхности матрицы, комплекса.

В ЭСДО МДФ кобальта(II) наблюдаются п.п. при 13600, 14800, 15500, 16900, 22000, 24000-25000 см^{-1} (рис.1, кр. 3). В ЭПР спектрах, зарегистрированных при 300К, каких-либо сигналов не обнаруживается. Известно, что в электронных спектрах поглощения комплексов, содержащих ионы Co^{2+} ($3d^7$ - электронная конфигурация) с координационным числом 4, должны наблюдаться две широкие п.п. $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, в инфракрасной области (400-800 см^{-1}) и одна - в видимой области при 13000-20000 см^{-1} [5, 6]. Исходя из этого, структурное поглощение в области 13000 - 20000 см^{-1} можно отнести к d-d-переходам ионов Co^{2+} , стабилизированным в полях с координационным числом 4. Широкие п.п. при 22000 и 24000-25000 см^{-1} , вероятно, можно отнести к ППЗ.

Отметим, что спектры ЭСДО и ЭПР этих систем аналогичны спектрам индивидуальных комплексов ДТФ соответствующих металлов. Поэтому можно заключить, что носитель практически не изменяет координационное и валентное состояние этих металлов и оказывает слабое возмущение на электронную систему иона переходного металла.

Методом ДТА-ТГА исследовались органические О,О-диизопропилдитиофосфат-Ni(II) (ИДФ), О,О-дифенилдитиофосфат-Ni(II) (ДФ), О,О-ди-4-метилфенилдитиофосфат-Co(II) (КДФ), морденит исходный, а также дитиофосфаты металлов Co(II), Ni(II) на мордените. Полученные экспериментальные данные: это – температуры максимумов эндотермических эффектов дегидратации и соответствующие им потери массы (Δm , % вес.); температуры максимумов экзотермических эффектов и соответствующие им потери массы; температуры, соответствующие максимальному изменению скорости потери массы (Σm) в конце опыта и количество остатка, в % масс. при $T=500^\circ\text{C}$ (рис.2, 3). Сопоставление скорости изменения массы (dm/dt , усл.ед.) при дегидратации образцов ДТФ-Ме исходных и морденит-ДФ-Ме показало, что в образцах морденит-ДФ-Ме dm/dt больше, чем в ДТФ-Ме (рис.2). Для оценки изменения скорости дегидратации в зависимости от наличия того или иного дитиофосфата металла был также проведен расчет кинетических параметров дегидратации исследованных дитиофосфатов, нанесенных на морденит.

Были рассчитаны энергия активации (E_a) и порядок реакции (n) дегидратации, а также предложено уравнение, удовлетворительно описывающее данную реакцию: $da/dt=k(1-a)^{2.5}$ [16,17]. Так, для морденита $E_a=7.0$ ккал/моль, для морденитной кислоты $E_a=6.02$ ккал/моль, для М-ДФ-Ni $E_a=7.2$ ккал/моль, для М-ДФ-Co $E_a=6.8$ ккал/моль.

Показано, что с точки зрения термодинамики протекающих процессов, интерес представляют два образца: морденит-ДФ-Cu и морденит-ДФ-Cr. Так, для образца ДТФ-Cu на DTG-кривой в области 175-245 $^\circ\text{C}$ (рис.2) зафиксирован эффект потери массы в виде ступени на TG-кривой = 14%вес., сопровождающийся экзотермическим эффектом при 205 $^\circ\text{C}$ на ДТА-кривой (рис.3).

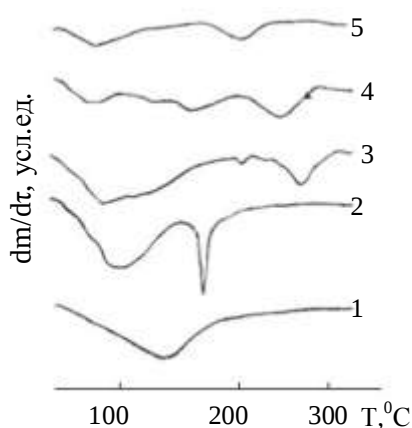


Рис.2. DTG-кривые: 1- морденит (М), 2- М-ДТФ-Сu , 3-М-ДТФ-Сr, 4-ДТФ-Сu, 5- ДТФ-Сr

Для образца ДТФ-Сr ступенька на TG-кривой зафиксирована в температурной области 280-330°C, что соответствует $\Delta m=14\%$ вес. и сопровождается экзотермическим эффектом при 300°C. Очевидно, что в этих образцах в процессе приготовления сформировались медный и хромовый комплексы, соответственно характеризующиеся определенной кристаллической структурой (по данным ИК и РСА), которые при нагревании разрушаются при температуре 205°C - для медного комплекса и при температуре 300°C - для хромового комплекса. Кинетические параметры этих реакций также были изучены методами ДТА-ТГА. Так, энергия активации разрушения медного комплекса равнялась 14.3 ккал/моль, а для хромового комплекса – 11.04 ккал/моль, порядок реакции в обоих случаях равен 2.5.

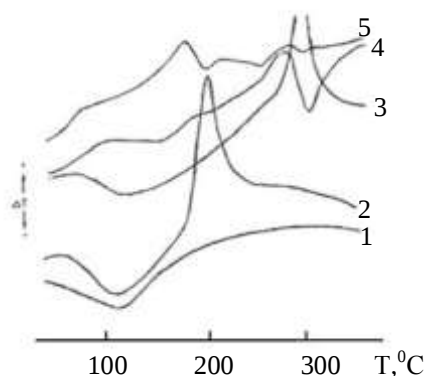


Рис.3. ДТА-кривые: 1- морденит(М), 2- М-ДТФ-Сu , 3-М-ДТФ-Сr , 4-ДТФ-Сu , 5- ДТФ-Сr.

Механизм обеих реакций удовлетворительно описывается уравнением $da/dt=k(1-a)^n$, где $n=2.0; 2.5$. Однако идентификация данной экзотермической реакции является темой отдельного исследования.

Синтезированные морденит-дитиофосфатные комплексы Co(II) и Ni(II) исследованы в качестве каталитически активного компонента каталитической системы в реакции полимеризации бутадиена. В качестве второго компонента каталитической системы был использован диэтилалюминийхлорид, при соотношении $Me:Al=1:100$. Для сравнения в таблице приведены полученные ранее результаты гетерогенизированных систем на цеолитах HY и HLaY, а также гомогенные системы на основе ДТФ-Ni и КТФ-Co. Полимеризация осуществлялась в толуоле.

Результаты исследования каталитических систем в реакции полимеризации бутадиена

Катализатор	Концентрация, $\times 10^{-4}$ моль/л	Продолжительность реакции, мин.	Степень превращения, %	Микроструктура, %		
				1,4-цис	1,4-цис	1,2-цис
HY ДТФ-Ni	1.9	90	91.0	92	5	3
HLaY ДТФ-Ni	4.9	90	88.0	88	8	4
HLaY ДТФ-Co	4.9	90	93.0	95	4	1
МДТФ-Ni(II)	2.5	90	86.0	89	7	4
МДТФ-Co(II)	5.0	60	91.0	93	5	2
ДТФ-Ni(II)	4.0	10	94.0	80	17	3
КТФ-Co(II)	4.0	30	92.0	93	5	2

Как видно из результатов, при использовании гетерогенизированных каталитических систем также получается полибутадиен с высоким содержанием 1,4-цис структур. Наибольший интерес представляет то, что на гетерогенизированных Ni-содержащих катализаторах удается получить высокомолекулярный полибутадиен с высоким содержанием 1,4-цис звеньев, а на гомогенных системах получается низкомолекулярный полибутадиен с несколько меньшим содержанием 1,4-цис звеньев.

Методом электронного магнитного резонанса (ЭМР) были идентифицированы парамагнитные продукты реакций компо-

нентов вышеуказанных каталитических систем (рис.4-7). Для каталитических систем на основе дитиофосфатов Ni(II) были идентифицированы стабильные при комнатной температуре комплексы одновалентного никеля и сигналы, принадлежащие суперпара- и ферромагнитным кластерам, частицам никеля. Со временем наблюдалось заметное уменьшение концентрации комплексов никеля (I) и увеличение концентрации частиц никеля.

Кроме того, обнаружено, что при введении бутадиена в систему происходит усиление сигналов одновалентного никеля и уменьшение сигналов, принадлежащих магнитным частицам никеля (рис.4, 5).

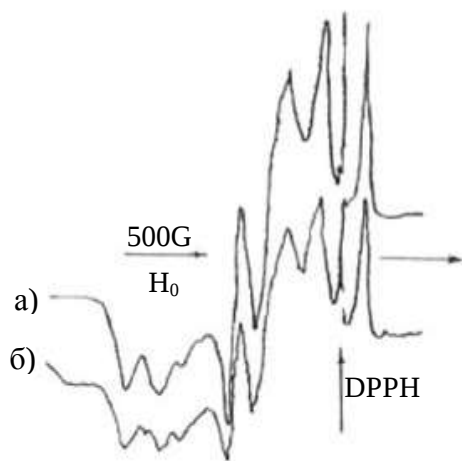


Рис.4. Спектры ЭПР при 77 К каталитической системы Ni(dtp)₂/Mord+Et₂AlCl после: а) 3 . б) 10 мин.

Для каталитической системы, сочетающей комплексы кобальта, диэтилалюминий-хлорид и бутадиен, обнаружены сигналы ЭМР, принадлежащие парамагнитным комплексам низкоспинового кобальта(II), комплексам кобальта(0) и ферромагнитным частицам кобальта (рис.6,7). В случае Co-содержащих систем также обнаружено влияние введения в систему и удаление из системы бутадиена на магнитно-резонансные характеристики исследуемых каталитических систем.

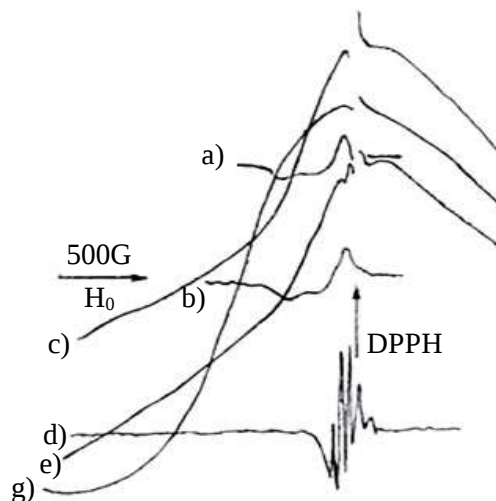


Рис.5. Спектры ЭПР при 77 К каталитической системы Ni(dtp)₂/Mord + +Et₂AlCl после: а) 20 , б) 30 мин., в) 55 мин., д) 3, е) 24, г) 72

Таким образом, вышеприведенные результаты показывают, что закрепленные на поверхности морденита дитиофосфатные комплексы по спектроскопическим характеристикам практически не отличаются от индивидуальных, а по активности в реакции полимеризации не уступают гомогенным аналогам. Активными катализаторами реакции полимеризации являются дитиофосфаты Co(II) и Ni(II). Каталитически активные центры в этих системах формируются при взаимодействии дитиофосфатов никеля и кобальта с сокатализато-

ром, образуя парамагнитные комплексы нульвалентного кобальта, одновалентного никеля, наноразмерные кластеры атомов

никеля и кобальта, стабилизированные фосфорорганическим лигандом [18-20].

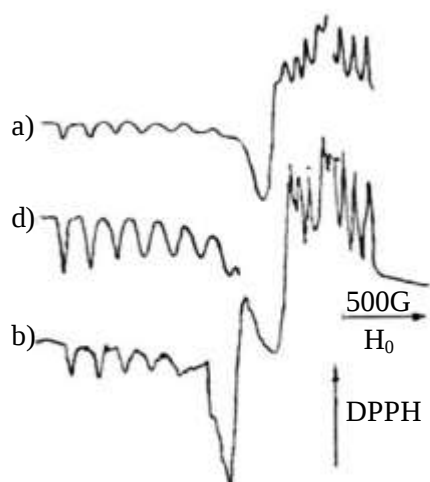


Рис.6. Спектры ЭПР при 77 К каталитической системы $\text{Co(dtp)}_2/\text{Mord} + \text{Et}_2\text{AlCl}$ после: а) 4, б) 12 мин.

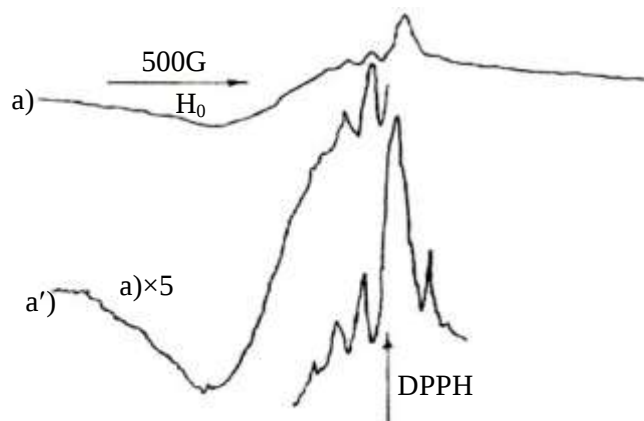


Рис.7. Спектры ЭПР при 77 К каталитической системы $\text{Co(dtp)}_2/\text{Mord} + \text{Et}_2\text{AlCl}$ после: а, а') 15 час., а' - это "а" усиленное в 5 раз.

Формирование на поверхности носителя Cu, Cr -комплексов, с квадратно-пирамидальным, почти плоско-квадратным строением, которые при нагревании разрушаются при температуре 205°C - медный и при температуре 300°C -

хромовый комплексы, очевидно, неблагоприятно сказывается на каталитической активности дитиофосфатов Cu, Cr, нанесенных на морденит в реакции полимеризации бутадиена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sachtler W.M.H. Heterogeneous catalysis at an atomic-scale Ber. Bunsenges. // Phys. Chem., 1995. 99. P. 1295-1305.
2. Guillemot D., Polissethfoin M., Fraissard-J J. Preparation of Nanometric Gold Particles on NaHY. // Catal. Lett., 1996. 41. P. 143-148.
3. Reifsnnyder S.N., Otten M.M., Lamb H.H. Nucleation and Growth of Pd Clusters in Mordenite. //Catal. Today, 1998. 39. P. 317-328.
4. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. // Fuel. 2003.V. 82. №7. P. 817-823.
5. Evdokimov I.N., Eliseev D.Yu., Eliseev N.Yu. 2001. //Journal of Petroleum Science and Engineering, V.30. №3/4. P. 199-211.
6. Насиров Ф.А., Азизов А.Г., Джанибеков Н.Ф. Развитие исследований в ИНХП в области разработки бифункциональных катализаторов-стабилизаторов для процессов получения и стабилизации полимеров. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2008. № 3-4(35-36). С. 84-97.
7. Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р. и др. Дитиофосфо-ри-

- лированные металлсодержащие цеолиты. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. Т. 10. № 3-4(39-40). С.279-283.
8. Pat.2030210RF.87 (Russian).
 9. Pat.2030210 RF.87 (Russian).
 10. Janibayov N.F., Nasirov F.A., Rafieva S.R., Hasanova G.N.. Dithiophosphoric metalcontaining zeolites. // Processes of petrochemistry and oil refining. 2009. V.10. № 3-4 (39-40). С. 279-283.
 11. Рафиева С.Р. Металлокомплексы дитиофосфатов на основе стерически затрудненных фенолов. // Азерб. Хим. Журнал. 2003. №2. С. 120-122.
 12. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука. 1976. 266 с.
 13. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М.: Недра. 1974. 328 с
 14. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов: пер. с англ. М.: Мир. 1970. 220 с.
 15. John R. Wasson, Gerald M. Woltermann and Henry J. Stoklosa. Transition metal dithio- and diselenophosphate complexes. // Inorganic Chemistry Topics in Current Chemistry. 1973. Volume 35/1 / 1973. 65-129. DOI: 10.1007/BFb0051359.
 16. Алигулиев Р.М, Мартынова Г.С., Таиров А.З. Кинетический анализ деструкции полиолефинов. // Химия и нефтехимия. 2001. №2. С. 47-53.
 17. Мартынова Г.С. Выбор методологического подхода к изучению термодеструкции полиолефинов. // "Bilgi". Kimya.Biologiya.Tibb. 2002. №2. С. 5-8.
 18. Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Bryliakov et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 6714–6720.
 19. Shmidt F.K., Saraev V.V., Larin G.M., Lipovich V.G. Study of nickel(I) complexes in catalytic systems by EPR method. // Russian Chemical Bulletin. V. 23. № 1. P. 201-202. DOI: 10.1007/BF00922346
 20. Kissin Y.V., Qian C., Xie G., Chen Y. Multi-center nature of ethylene polymerization catalysts based on 2,6-bis(imino)pyridyl complexes of iron and cobalt. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 6159-6170.

BUTADIENİN POLİMERLƏŞMƏSİNDƏ KATALİZATOR KİMİ İSTİFADƏ OLUNAN METAL DİTİOFOSFAT KOMPLEKSLƏRİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

S.R.Rəfiyeva, G.N.Həsənova, Y.A.Abbasov, Q.S.Martınova, E.H.İsmayılov, F.A.Nəsirov, N.F.Canibəyov, R.V.Haqverdiyev, R.R.Zərbəliyev

Mordenitə hopdurulmuş Cr (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) və Zn (II)-nin ditiofosfat komplekslərinin spektroskopik, termiki və katalitik xassələri tədqiq edilmişdir. EMR spektroskopiyasının istifadəsi ilə butadienin polimerləşməsi reaksiyasında katalitik sistemdə olan paramaqnit komplekslərin və komplekslərdə olan nikel, kobalt klasterlərinin (hissəciklərinin) superpara- və ferromaqnit xassələri təyin edilmişdir. Bu reaksiyalarda aktiv mərkəzlərin quruluşu və təbiəti müzakirə olunur.

Açar sözlər: ditiofosfatlaşdırılmış mordenit, paramaqnit kompleksləri, ferromaqnit klasterləri, butadienin polimerləşməsi.

**PHYSICAL-CHEMICAL STUDIES OF BUTADIEN POLYMERISATION CATALYSTS
BASED ON DITHIOPHOSPHATE COMPLEXE METALS**

**S.R.Rafiyeva, G.N.Hasanova, Ya.A.Abbasov. G.S.Martinova, E.H.Ismailov,
F.A.Nasirov, N.F.Janibekov, R.B.Axverdiyev, R.R.Zarbaliyev**

Results of spectroscopic, thermal and catalytic properties of Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) dithiophosphate mordenit-deposited complexes are provided. Using the EMR spectroscopy, we identified intermediate paramagnetic complexes and superpara and/or-ferromagnetic clusters of nickel and cobalt in catalytic systems of butadiene polymerization. The structure and nature of active sites in this reaction are discussed.

Keywords: dithiophosphate mordenit, paramagnetic complexes, ferromagnetic clusters, butadiene polymerization.

Поступила в редакцию 08.01.2013.