

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТИПА ЦИГЛЕРА - НАТТА.

А.Р.Бродский

АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»,
ул.Д.Кунаева,142, г.Алматы, Республика Казахстан, 050010. E-Mail: albrod@list.ru

С помощью мессбауэровской спектроскопии показано, что природа каталитически активных центров в гомогенных каталитических системах типа Циглера-Натта при их иммобилизации (закреплении) на поверхности носителя принципиально не меняется. При этом может произойти улучшение их характеристик, увеличение активности и стабильности катализаторов.

Экономия энергоресурсов требует всемерного снижения температур и давлений, при которых осуществляются крупнотоннажные химические процессы, что обуславливает важность создания катализаторов обладающих высокой активностью при невысоких давлениях и температурах. Именно такими качествами обладают гомогенные комплексные металлоорганические каталитические системы. Однако, они недостаточно технологичны и создают много проблем в процессе эксплуатации. Значительную часть проблем можно обойти путем иммобилизации (закрепления) металлокомплексов на поверхности носителя. Такие системы образуют новый класс катализаторов, в которых взаимодействие комплексных соединений с подложкой может носить химический характер. Носитель способен стабилизировать неустойчивые состояния, адсорбировать реагирующие вещества, уменьшая их концентрацию у активного центра, что в ряде случаев может быть выгодным, а также входить в состав активного комплекса. Иммобилизованные системы могут иметь значительно большую каталитическую активность, стабильность, селективность чем гомогенные, что представляет значительный практический интерес. Вместе с тем, остается неясным, являются ли активные центры гетерогенизированных каталитических систем центрами того же типа, что и в соответствующих гомогенных системах.

Для прояснения этого вопроса было проведено исследование с помощью мессбауэровской (гамма-резонансной) спектроскопии каталитической системы типа Циглера-Натта на основе карбоксилата железа с триалкилом алюминия закрепленной на носителе - $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-AlEt}_3$. Соотношение Al/Fe варьировались от 1 до 10, растворители гептан, толуол, температурный интервал от 293 до 353 К.

Мессбауэровские (ГР) спектры, снимались при температуре жидкого азота.

Обозначения: изомерный сдвиг - δE_I ; квадрупольное расщепление - ΔE_Q .

Величины изомерных сдвигов приведены относительно нитропрусида натрия.

FeSt_3 на $\text{Ni}(\text{OH})_2$ готовился следующим образом. Вначале осаждался $\text{Ni}(\text{OH})_2$ по реакции $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$

Затем в суспензию гидроксида никеля при 340 К вливался водный раствор FeCl_3 . Осадок отфильтровывался, промывался и сушился в вакуумном шкафу при 343К.

Мессбауэровский спектр $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ при 80 К представляет собой дублет (рис. 1) с $\delta E_I = 0,79 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ и $\Delta E_Q = 0,90 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, типичными для высокоспинового состояния Fe(III).

Сравнение этих параметров с мессбауэровскими параметрами известных модификаций гидроксида железа /1/ показывает отсутствие последнего. В ИК-спектре $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ нет и характеристических полос поглощения, соответствующих стеарату никеля /2/. ИК-спектр $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ близок к спектру FeSt_3 , но с гораздо меньшей интенсивностью полосы поглощения у 1740 см^{-1} , относящейся к свободным карбоксильным группам. Учитывая эти факты можно заключить, что обмена лигандами между носителем и стеаратом железа в

процессе синтеза $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ не происходит.

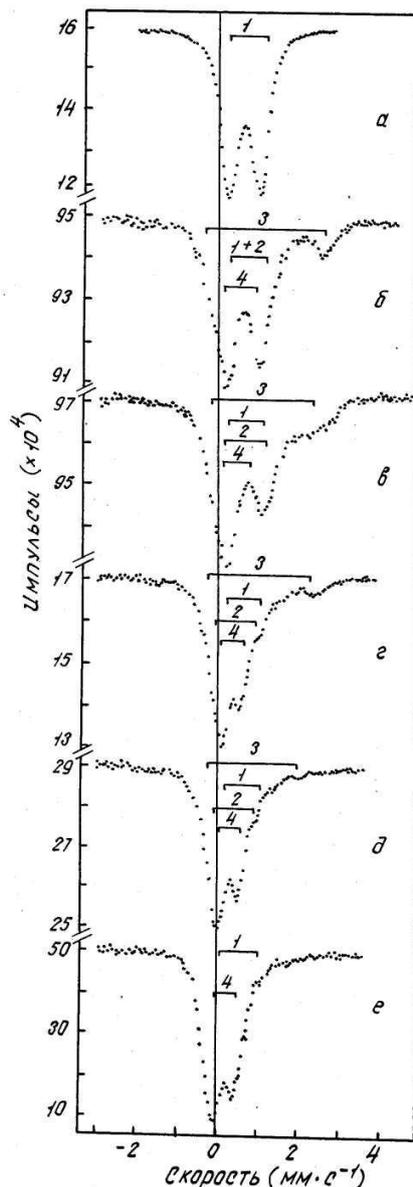


Рисунок 1 – Мессбауэровские спектры системы $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-AlEt}_3$, сформированной в атмосфере аргона и водорода при 293 К в гептане: (а) - исходный $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$, (б) - $\text{Al/Fe} = 2$, (в) - $\text{Al/Fe} = 4$, (г) - $\text{Al/Fe} = 6$, (д) - $\text{Al/Fe} = 8$, (е) - $\text{Al/Fe} = 10$, 1 - $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$, 2 - Fe (III), 3 - Fe (II), 4 - Fe (X)

Нанесение стеарата железа на носитель вызывает значительное увеличение ΔE_Q при неизменном δE_I (для FeSt_3 $\delta E_I = 0,79 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0,67 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$).

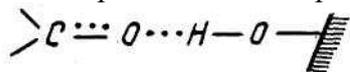
Аналогичная ситуация наблюдается и при нанесении FeSt_3 на другие носители:

Параметры	Объект		
	FeSt_3/ZnO	FeSt_3/MgO	$\text{FeSt}_3/\text{Fe}(\text{OH})_3$
$\delta E_I, (\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}) (\pm 0,02)$	0,80	0,77	0,77
$\Delta E_Q, (\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}) (\pm 0,02)$	0,77	0,75	0,83

Кроме того, у FeSt_3/MgO в мессбауэровском спектре, помимо парамагнитного дублета, наблюдается Зеемановское сверхтонкое магнитное расщепление с эффективным магнитным полем $H_{\text{эфф.}} \sim 470 \text{ кЭ}$.

Величина квадрупольного расщепления, по сравнению с изомерным сдвигом, более чувствительна к нанесению соединений на носитель, поскольку ΔE_Q отражает асимметрию градиента электрического поля на ионе металла. Квадрупольное расщепление может меняться даже в том случае, когда первая координационная сфера иона мессбауэровского изотопа не изменяется.

Таким образом, наблюдаемые различия в ИК-спектрах, а также мессбауэровских параметрах FeSt_3 и $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ можно связать с прямым взаимодействием стеарата железа с носителем. Однако, поскольку значение δE_I не меняется, следует предположить, что при нанесении стеарата железа на гидроксид никеля первая координационная сфера железа не затрагивается. В связи с этим весьма вероятным представляется взаимодействие FeSt_3 с носителем как образование водородных связей между свободными карбонильными группами монодентатных стеаратных лигандов и гидроксилами поверхности:



В пользу такого предположения свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. Как указывалось выше, нанесение FeSt_3 на $\text{Ni}(\text{OH})_2$ приводит к существенному снижению интенсивности полосы поглощения у 1740 см^{-1} принадлежащей свободным карбоксильным группам стеаратных лигандов.

Мессбауэровские спектры системы $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2-\text{AlEt}_3$ в гептане (рис. 1) сформированной при 293К состоит из нескольких наложенных дублетов (для 313 - 353 К и растворителя толуола ситуация аналогичная). Их количество и относительная интенсивность зависят от значения Al/Fe (рис. 2). Формы железа, дающие вклад в ГР-спектры, по своим параметрам (рис. 2) относятся к высокоспиновым состояниям Fe(III), Fe(II) и полиядерным ассоциированным образованиям Fe(X) /3/.

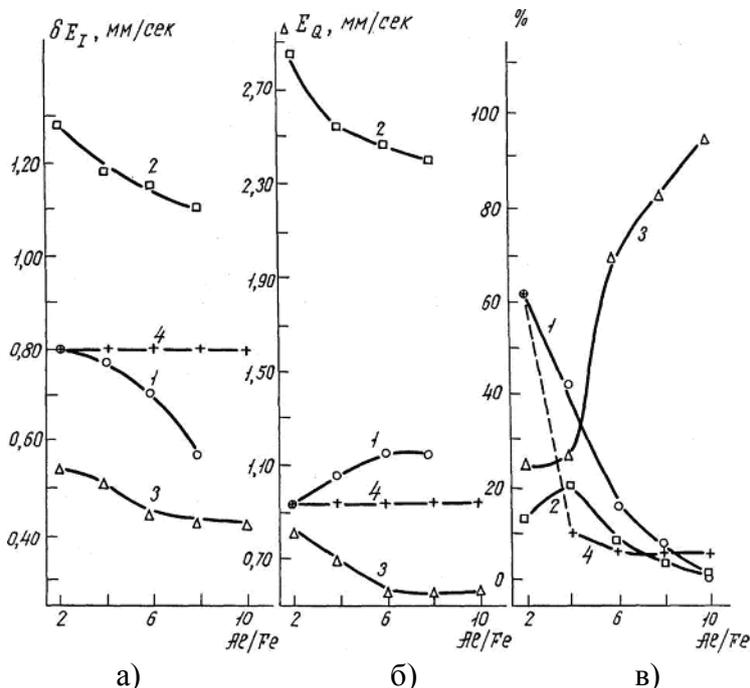


Рисунок 2 – Зависимость изомерного сдвига (а), квадрупольного расщепления (б) и относительного содержания комплексов железа (в) от соотношения Al/Fe в системе $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2-\text{AlEt}_3$, сформированной в атмосфере аргона и водорода. Растворитель гептан, 293 К. 1 - Fe(III), 2 - Fe(II), 3 - Fe(X), 4 - $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ (или форма железа (III) с близкими параметрами)

Анализ результатов, приведенных на рис. 2, данных полученных для 313 - 353 К и их сравнение с данными /3/ позволяют заключить, что в общих чертах механизм

взаимодействия $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ с AlEt_3 не отличается от того, который имел место для стеарата железа без носителя. Для нанесенной системы при варьировании значения Al/Fe можно выделить те же стадии взаимодействия компонент в зависимости от отношения Al/Fe .

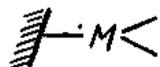
Так, на первом этапе при $\text{Al}/\text{Fe} = 2$ ГР-параметры $\text{Fe}(\text{III})$ практически не отличаются от параметров исходного $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ и их не удалось разделить.

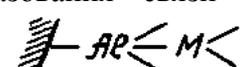
На следующем этапе происходит образование $\text{Fe}(\text{II})$, которое по своим ГР-параметрам, также как и в случае нанесенной системы, отличается от Fe^{2+} в FeSt_2 . При $\text{Al}/\text{Fe} \sim 4$ образуется $\text{Fe}(\text{III})$, отличающееся по ГР-параметрам от Fe в $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ и с увеличением значения Al/Fe это различие возрастает. Относительное содержание $\text{Fe}(\text{II})$ проходит через максимум.

Далее возникает форма $\text{Fe}(\text{X})$ с ГР-параметрами, мало отличающимися от тех, которые имели место в случае гомогенной системы $\text{FeSt}_3\text{-AlEt}_3$. При $\text{Al}/\text{Fe} = 10$ ГР-спектры показывают наличие только формы $\text{Fe}(\text{X})$ и небольшого количества ($\sim 5\%$) железа (III) (рис.2), с присутствием которого связана асимметрия спектра (рис. 1). Параметры железа (III) оказались близки к параметрам $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ и это дает основание предполагать, что эта форма является не прореагировавшим с алюминийалкилом стеаратом железа.

Влияние носителя сказывается на значениях δE_1 и ΔE_Q . Для всех форм железа при $\text{Al}/\text{Fe} \leq 6$ величина квадрупольного расщепления больше в случае нанесенных систем. С увеличением Al/Fe эта ситуация сохраняется для $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$, а для $\text{Fe}(\text{X})$ значения ΔE_Q становятся сравнимыми с теми, что имели место для нанесенных систем.

Различие в величинах δE_1 носит более сложный характер и зависит от валентного состояния железа. Так, для форм $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{X})$ наличие носителя вызывает отличия не только в значениях изомерного сдвига, но и в самом характере зависимости δE_1 от количества триэтилалюминия в системе. Изменения ΔE_Q в случае иммобилизованной системы $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-AlEt}_3$ т.е. изменение градиента электрического поля при распределении комплексов на поверхности, вероятно, можно объяснить, тем, что фрагменты поверхности выступают по отношению к центральному атому в роли лагандов. Отсюда следует, что различия в величинах и поведении δE_1 при варьировании Al/Fe , возможно, связаны с различием характера связи поверхности с комплексообразующим ионом железа в зависимости от его валентного состояния. Однако, в настоящее время, предложить конкретную, обоснованную модель взаимодействия комплексов переходного металла с носителем в каталитической системе не представляется возможным. Это может быть и

непосредственное воздействие поверхности на переходной металл  (через гидроксильные группы или путем образования связи металл-металл), через

предварительно координированный алюминийалкил  и т. д.

Необходимо отметить, что взаимодействие комплексов с носителем, по-видимому, оказывает на них стабилизирующее влияние, поскольку в случае нанесенных систем формы $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{X})$ появляются при меньших отношениях Al/Fe и в больших количествах, чем это наблюдалось в системе $\text{FeSt}_3\text{-AlEt}_3$ (рис. 2), /3/. Большое относительное содержание формы $\text{Fe}(\text{X})$ при соответствующих значениях Al/Fe может свидетельствовать о том, что в нанесенной системе равновесие $n\text{Fe}(\text{III}) + m\text{Fe}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{X})$ смещается в сторону образования ассоциатов.

Участие носителя в процессах комплексообразования в системе $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-AlEt}_3$ следует также из данных по каталитической гидрогенизации представленных на рисунке 3.

Из сравнения данных по зависимости скорости гидрирования стирола, метиллинолеата (рис. 3, кривые 1, 2, 4, 5) от значений Al/Fe в присутствии системы $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-AlEt}_3$ и системы без носителя - $\text{FeSt}_3\text{-AlEt}_3$ можно сделать вывод об участии носителя и в формировании каталитически активных комплексов. Нанесение FeSt_3 на гидроксид никеля приводит, например, при 293 К на оптимальных соотношениях Al/Fe к возрастанию скорости

гидрирования стирола в 2,5 раза и метиллинолеата - более чем на порядок (20-25 раз).

Также как и в случае систем без носителя /3/, сопоставление скорости гидрирования стирола и метиллинолеата (рис. 3) с содержанием в системе $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{AlEt}_3$ различных форм железа (рис. 2) показывает, что лишь относительное содержание формы $\text{Fe}(\text{X})$ коррелирует с каталитической активностью. Так, при $\text{Al}/\text{Fe} = 8 - 10$, когда система практически содержит только комплекс $\text{Fe}(\text{X})$ (рис. 2), она обладает значительной каталитической активностью (рис. 3). Спад каталитической активности при больших отношениях Al/Fe , по-видимому, также как и для нанесенных систем /3/ можно объяснить ростом влияния стерического фактора.

Несовпадение положения максимумов (по значению Al/M) и то, что каталитическая активность системы $\text{NiSt}_2 - \text{AlEt}_3$ ниже, чем у $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{AlEt}_3$ (рис. 3) может служить еще одним доказательством, уже кинетическим, того, что в процессе взаимодействия (нанесения) стеарата железа (III) с гидроксидом никеля, образования стеарата никеля не происходит.

Значительно большая каталитическая активность нанесенных систем, а также отличия в поведении мессбауэровских параметров форм железа при варьировании отношения Al/Fe в системах $\text{FeSt}_3 - \text{AlEt}_3$ /3/ и $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{AlEt}_3$ позволяют высказать предположение, что в последнем случае оба переходных металла (Fe^{n+} , Ni^{m+}) могут входить в общий многоядерный ассоциированный комплекс.

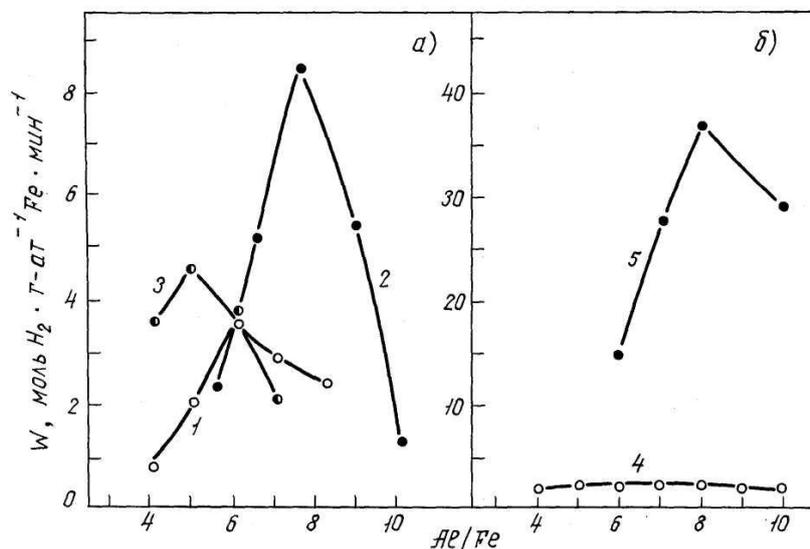


Рисунок 3 – Зависимость удельных скоростей поглощения водорода от соотношения Al/M при гидрировании стирола (а) и метиллинолеата (б) в присутствии систем $\text{FeSt}_3 - \text{AlEt}_3$ (1, 4), $\text{NiSt}_2 - \text{AlEt}_3$ (3), $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{AlEt}_3$ (2, 5). Гептан, 293 К. ($\text{MSt}_n - 0,285 \cdot 10^{-3}$ моля)

В данной работе подробно рассматривалась система $\text{FeSt}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{AlEt}_3$ при использовании в качестве растворителя гептана и температуре 293 К. Однако, повышение температуры формирования катализатора и использование в качестве растворителя толуола хотя и приводит к некоторым количественным различиям в составе системы, тем не менее, не вносит каких-либо принципиальных изменений в сам процесс взаимодействия составляющих её компонентов.

Резюмируя, можно заключить:

- использование мессбауэровской спектроскопии в качестве инструмента исследования позволило показать, что иммобилизация (закрепление на носителе) рассмотренных гомогенных каталитических систем типа Циглера-Натта делая их более технологичными, не приводит к принципиальным изменениям процессов протекающих в катализаторах при их формировании (взаимодействии компонентов);

- каталитически активные центры в иммобилизованных системах имеют ту же природу, что в гомогенных катализаторах, в данном случае это полиядерные ассоциированные

образования.

- переходной металл носителя может входить в общий многоядерный ассоциированный комплекс, тем самым его модифицируя.

- в данном конкретном случае гидроксида никеля, это привело к увеличению активности и стабильности катализатора. Однако в принципе, при использовании других носителей ситуация может быть обратной.

Литература

1. Brooks J.S. and Thorpe S. //A Method for the Study of Surface Corrosion Beneath Protective Layers //Hyperfine Interactions. – 1989. - V 47-48, № 1 – 4. P.159-178.
2. Mehrotra K.N., Kachhwaha R. Studies on Infrared, Duffese Reflectance Spectra and Thermal Analysis of Nickel Stearate //Tenside Detergents. – 1982. – V. 19, № 2. P.92-94.
3. Бродский А.Р., Носкова Н.Ф. Природа каталитически активных комплексов систем циглеровского типа на основе элементов подгруппы железа //Координационная химия. – 1995. - Т. 21, № 2. С.83-94.

ЦИГЛЕР-НАТТА ТИПТІ ОРНЫҚҚАН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ МЕССБАУЭРЛІК СПЕКТРОСКОПИЯСЫ.

А.Р.Бродский

Циглер-Натта типті гомогенді каталитикалық жүйелердегі каталитикалық белсенді орталықтарды тасымалдағыштың бетінде орнықтырғанда, олардың табиғатының ауыспайтыны, мессбауэрлік спектроскопияның көмегімен көрсетілген. Бұл арқылы, олардың сипаттамаларының жақсаруы, катализаторлардың белсенділігі мен тұрақтылығы жоғарылауы мүмкін.

MOSSBAUER SPECTROSCOPY OF IMMOBILIZED CATALYTIC SYSTEMS OF ZIEGLER-NATTA TYPE

A.R.Brodskii

With the help of Mossbauer spectroscopy it is shown that the nature of catalytic active centres in homogeneous catalytic systems of Ziegler-Natta type at their immobilization (attaching) on support surface essentially doesn't change. At the same time there can be an improvement of their characteristics, increase of activity and stability of catalysts.

УДК 541.128.49.35

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТИПА ЦИГЛЕРА – НАТТА ОТ ВРЕМЕНИ.

А.Р.Бродский

АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»,
ул.Д.Кунаева,142, г.Алматы, Республика Казахстан, 050010. E-Mail: albrod@list.ru

Исследована зависимость состава каталитических систем типа Циглера – Натта от времени, прошедшего после смешения составляющих их компонентов. Обоснована необходимость проведения процесса формирования катализаторов. Показано влияние неопределенного соединения на состав каталитических систем.