

УДК 542.97 + 661.718.5

Катализ иммобилизованными полиметаллоорганосилоксанами

В. В. Смирнов, М. М. Левицкий, И. Г. Тарханова

ВЛАДИМИР ВАЛЕНТИНОВИЧ СМИРНОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией кафедры химической кинетики Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: катализ.

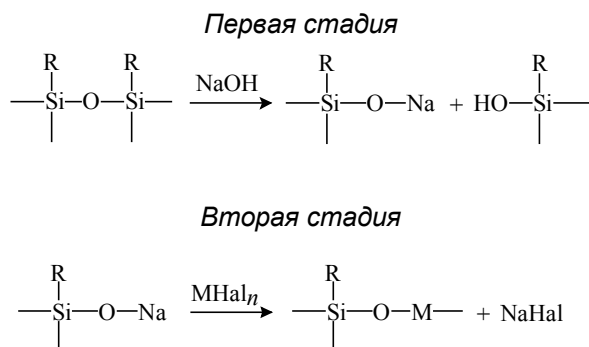
МИХАИЛ МОИСЕЕВИЧ ЛЕВИЦКИЙ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. Область научных интересов: химия кремнийорганических соединений, химия высокомолекулярных соединений.

ИРИНА ГЕННАДИЕВНА ТАРХАНОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры химической кинетики МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлокомплексный катализ.

119899 Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ, тел. (095)939-34-98, факс (095)932-88-46, E-mail smirnov@kinet.chem.msu.ru

В настоящей работе обобщены результаты исследований каталитических свойств полиметаллоорганосилоксанов, проведенных в последние несколько лет учеными МГУ и ИНЭОС РАН.

Металлоорганосилоксаны представляют собой класс элементоорганических соединений, имеющих в основе структурный фрагмент $>SiR-O-M-$. Наиболее распространенный способ формирования металлосилоксанового фрагмента в структуре силоксановой цепи включает две стадии: щелочное расщепление силоксановых связей и последующая обменная реакция с галогенидами поливалентных металлов:



В конечном итоге образуются разнообразные структуры, различающиеся строением силоксанового скелета и природой введенного атома металла. Разработанные к настоящему времени методы

синтеза позволяют получать как индивидуальные каркасные соединения [1—3], так и олигомерные металлоорганосилоксаны — аморфные вещества с молекулярной массой в пределах 3500—6000 [4].

Структурные исследования металлоорганосилоксанов

Совместное использование рентгеноструктурных и магнитных методов позволило к настоящему времени установить ряд особенностей строения металлоорганосилоксанов. Рассмотрим некоторые из них на примере каркасных кобальтфенилсилоксанов, структура которых представлена на рис. 1 (рентгеновские данные).

Экспериментально найденный магнитный момент атомов кобальта в каркасном кобальтфенилсилоксане со структурой *a* на рис. 1 [1] составляет 3,82 μ_B , что близко к теоретическому значению 3,87 μ_B . В данном случае атомы кобальта ведут себя как независимые парамагнитные центры, поскольку расстояние между ними достаточно велико — 15 Å, и их взаимовлияние не передается через силоксановую цепочку.

Магнитное поведение каркасного соединения с призматической формой молекулы [3] — структура *b* на рис. 1 — иное. Атомы кобальта объединены координационными связями в кольцо, при этом фрагменты $Co-O-Co$ обеспечивают косвенное (через атомы кислорода) обменное взаимодействие между атомами кобальта. Магнитные измере-

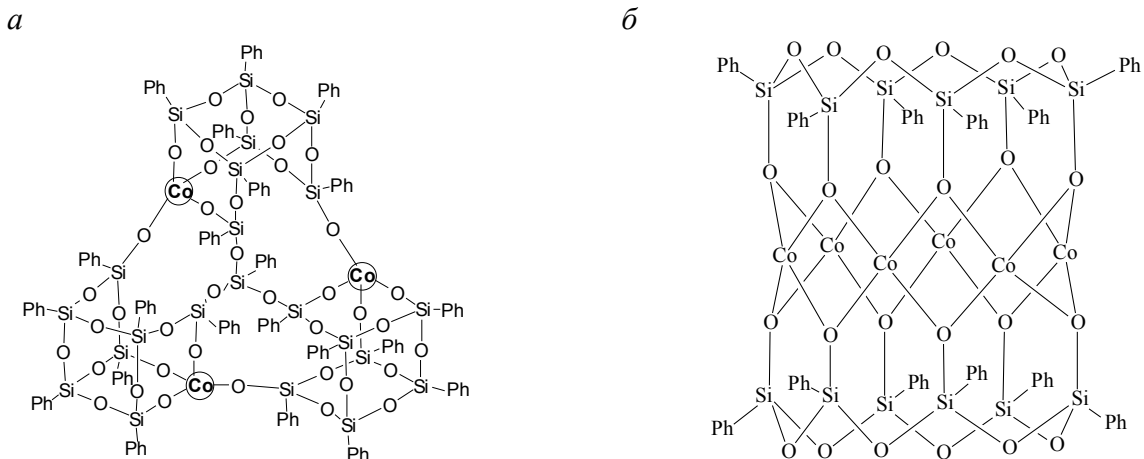


Рис. 1. Типы структур (а и б) каркасных кобальтфенилсилоксанов

ния показали [5], что в соединении б возникает магнитное взаимодействие, причем ход зависимости $\chi_T - T$ нетрадиционный — отсутствует участок кривой, указывающий на антиферромагнитную составляющую (рис. 2). Вариант, наблюдаемый в большинстве случаев (алкоксиды, ацилаты кобальта), показан на рисунке пунктиром. Отсутствие антиферромагнитной составляющей — результат необычайно малого угла $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$, а именно, $88,1^\circ$ в каркасном Co -органосилоксане (в алкоксипроизводных кобальта, например, он меняется в пределах $102-107^\circ$). Необходимо отметить, что в этом каркасном соединении в обменное взаимодействие вовлечены лишь атомы кобальта, относящиеся к данной молекуле; между атомами соседних молекул, далеко отстоящих друг от друга, обменное взаимодействие не возникает.

Вариант, когда такое взаимодействие осуществляется во всем объеме вещества, реализуется в аморфных олигомерных металлоорганосилоксанах (рис. 3). Были изучены олигомеры состава $[(\text{PhSiO}_{1,5}) (\text{MO})_n]_m$, у которых атомное отношение

$M/\text{Si} = n$ изменялось в интервале: для $M = \text{Co}$ $n = 0,8-0,12$, для $M = \text{Cu}$ $n = 0,4-0,5$. Магнитное поведение таких структур [6, 7] описывается той же зависимостью, что показана на рис. 2. Результаты указывают на сходство структуры этих соединений с упомянутыми выше кристаллическими каркасными соединениями. Оно определяется присутствием в изученных соединениях циклоконденсированных фрагментов с малым значением угла $M-\text{O}-M$.

Влияние параметра $n = M/\text{Si}$ на структурную организацию металлоорганосилоксана было изучено на примере Fe -производного [6], где n изменяется в более широком интервале ($0,18-2,63$). В структуре этого соединения при $n \geq 0,3$ имеются металлоксидные фрагменты $-\text{M}-\text{O}-\text{M}-$, так называемые внутрицепные кластеры, присутствие которых было подтверждено спектральными методами. По данным γ -резонансной спектроскопии [6, 8] в Fe -органосилоксане атомы металла находятся в составе гексакоординационных центров, которые отличаются соотношением эквивалентных атомов кислорода, заполняющих координационную сферу. При увеличении содержания железа возрастает количество октаэдров, где координационная сфера Fe заполняется преимущественно металлоксид-

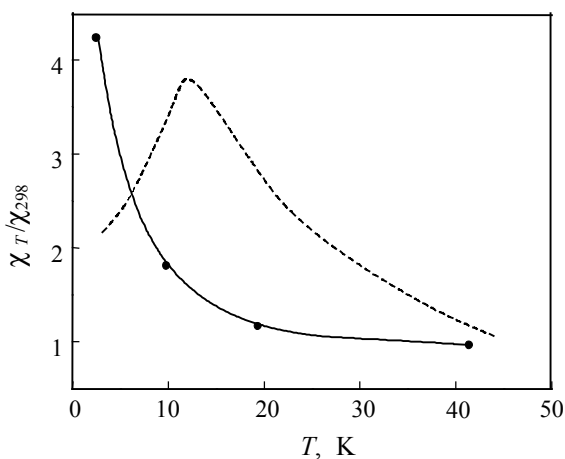


Рис. 2. Температурная зависимость магнитного момента кобальтфенилсилоксана

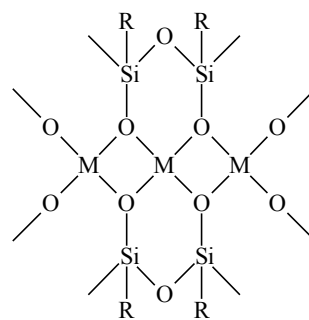


Рис. 3. Структура олигомерных каркасных поли-металлосилоксанов

ными атомами кислорода.

Для металлоорганосилоксанов характерно также образование дополнительных —M—O—M— (межцепных) кластеров за счет межмолекулярной координации (рис. 4). Измерения, проведенные в интервале температур 5—300 К, позволили установить [6], что природа кластеров различна: во внутрицепных металлоксидных кластерах возникает ферромагнитное взаимодействие, а во внешнецепных координационных кластерах — антиферромагнитное.

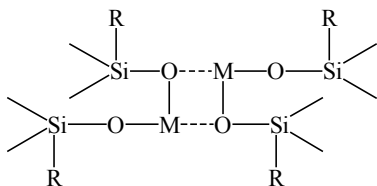


Рис. 4. Образование межцепных координационных кластеров

Рассмотренные выше металлоорганосилоксаны построены на основе трифункциональных кремнийорганических фрагментов $R_3Si\leftarrow$, поэтому они представляют собой структурно жесткие системы. Аналогичные исследования были проведены для соединений, содержащих бифункциональные кремнийорганические фрагменты $R_2Si\leftarrow$ и имеющих, соответственно, линейное строение силоксановой цепи. Из общих соображений ясно, что гибкие цепи, соединяющие атомы металлов, предоставляют большую свободу металлоксидным фрагментам для образования межцепных координационных кластеров.

ЭПР-спектральные исследования Cu-органосилоксанов с диметильным и дифенильным обрамлением атомов кремния $[(R_2Si-O)-(Cu-O)_n]_x$ ($R = Me, Ph; n = 0,3$) показали [9], что часть ионов меди находится в окружении четырех атомов кислорода (конфигурация близкая к квадратной). При этом плоская конструкция может достраиваться до тетрагональной бипирамиды за счет взаимодействия с кислородными атомами металлосилоксановых связей, либо с молекулами растворителя и/или воды [9], а наличие гибких соединяющих мостиков приводит к возникновению ферромагнитного взаимодействия [10]. В данном случае наблюдается принципиальное отличие поведения систем с гибкими цепями от каркасных.

Отмеченные особенности металлоорганосилоксанов обуславливают каталитические свойства этих систем, которые могут быть реализованы в нетрадиционных областях, где неорганические металлосиликаты практически не работают. Кроме того, растворимость их в органических средах открывает путь к гомогенному катализу, а в случае применения в гетерогенном катализе появляется

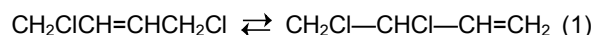
возможность химического связывания их с широко применяемыми минеральными носителями (SiO_2 , Al_2O_3 и др.).

Дополнительные преимущества металлосилоксанов как катализаторов связаны с тем, что можно получать системы с участием почти любых переходных металлов или их парных сочетаний в заданном соотношении. Варьирование их свойств может быть реализовано также путем изменения параметров высокотемпературных конденсационных процессов, влияющих на формирование поверхности образующегося катализатора.

Каталитические свойства полиметаллоорганосилоксанов

К началу настоящей работы имелось очень ограниченное количество литературных данных о каталитических свойствах полиметаллоорганосилоксанов (см., например, [11]). Проведенные в последнее время более детальные исследования существенно расширили круг реакций, катализируемых этим классом соединений. В частности, оказалось, что каталитические системы на основе Fe-органосилоксанов обеспечивают стереоселективное окисление углеводородов [12, 13]. Показано также, что они являются селективными катализаторами хлорирования ароматических углеводородов, позволяющими направлять процесс в сторону получения преимущественно монозамещенного продукта [14]. На основе Al, Zr-органосилоксанов получены, например, активные каталитические системы для крекинга углеводородов [15].

Основным предметом исследований в рассматриваемой области в последние годы являются процессы с участием галогенуглеводородов, протекающие при сравнительно высоких температурах (80—180 °C). Реакции этого типа в ряде случаев эффективно катализируются индивидуальными полиметаллоорганосилоксанами. Типичным примером является аллильная изомеризация дихлорбутенов, эффективно протекающая в растворе в присутствии медьсодержащих органосилоксанов [4]:



Процесс не описывается кинетическим уравнением простого вида — на кинетической кривой отчетливо проявляется период индукции, а на больших глубинах реакции наблюдается торможение реакции. Последнее связано, вероятно, с происходящими в растворе при повышенных температурах глубокими изменениями строения катализатора, приводящими в конечном счете к образованию сшитых олигомерных структур и выпадению катализатора в осадок. В связи с этим очевидна необходимость перехода к более устойчивым катализаторам, которые, в частности, могут быть получены при иммобилизации металло-

органосилоксанов на поверхности минеральных носителей.

Каталитическая активность иммобилизованных полиметаллоорганосилоксанов

Индивидуальные кристаллические полиметаллоорганосилоксаны с трудом взаимодействуют с веществами, используемыми как носители для гетерогенных катализаторов. Иначе ведут себя олигомерные металлоорганосилоксаны, имеющие концевые гидроксильные группы. Олигомеры вступают в реакции конденсации с изолированными гидроксильными группами таких носителей, как, например, кремнезем или оксид алюминия, с образованием прочных ковалентных связей; при этом непосредственное окружение иона металла остается тем же, что и в исходном олигомере.

Эффективная иммобилизация полиметаллоорганосилоксанов на поверхности кремнезема (силикагель КСК, силохром и т.д.) осуществляется при взаимодействии раствора соединения в органическом растворителе с носителем при температуре от 100 до 180 °С. (Об этом свидетельствует, в частности, многократное снижение интенсивности поглощения свободных гидроксильных групп кремнезема в ИК-спектрах образцов.) Обычные процедуры вакуумирования при повышенной температуре позволяют получить катализатор в виде сыпучего порошка, стабильного в отсутствие влаги и пригодного для дальнейшего использования без дополнительной обработки.

EXAFS-исследование иммобилизованных катализаторов показало, что в нанесенных на силохром С-80 медьсодержащих органосилоксанах окружение ионов металла остается тем же, что и в исходных олигомерах. Так, при иммобилизации каркасного олигомера, содержащего 18% меди, на силохроме был получен катализатор с суммарным содержанием металла 2,3%. Ионы Cu находятся в окружении четырех атомов кислорода при среднем расстоянии Cu—O 1,96 Å в пределах точности эксперимента это отвечает расстоянию Cu—O в кристаллическом медьсодержащем органосилоксане каркасного типа [3]. Стабильность окружения иона металла при иммобилизации на кремнеземе подтверждается данными электронных спектров диффузного отражения. В области *d-d*-переходов иона металла в спектре нанесенных катализаторов фиксируются полосы в области 710—730 нм, аналогичные полосам в спектрах исходных олигомеров. Точно так же воспроизводится и ИК-спектр

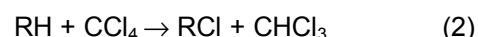
олигомера, исключая, конечно, область поглощения ОН-групп [4]. Иммобилизованные полиметаллоорганосилоксаны значительно стабильнее в условиях каталитических реакций в сравнении с растворенными соединениями — проведение 6—10 каталитических циклов с последовательно меняющимися порциями реагентов приводит обычно лишь к незначительному (до 10%) снижению каталитической активности, при этом на каждый 1 моль металла образуется 10^2 — 10^4 моль продукта.

Стабильность катализаторов на основе иммобилизованных полиметаллоорганосилоксанов позволила установить закономерности, связывающие их активность с природой металла и структурными особенностями металлосилоксановой системы. Для данных исследований были выбраны реакции галогенуглеводородов. Эти реакции являются основой целого ряда ключевых производств (получение поливинилхлорида, дихлорэтана, хлорбензола, хлорпарафинов и т.д.). Известные недостатки этих процессов — низкая селективность большинства таких реакций, высокая токсичность хлорорганических соединений и, наконец, чрезвычайная экологическая опасность некоторых продуктов превращений галогенуглеводородов в присутствии воздуха и влаги (диоксины и их аналоги) заставляют предъявлять все более возрастающие требования к селективности и активности используемых катализаторов. С химической точки зрения своеобразие галогенопроизводных состоит в низкой склонности их к координации с большинством типов металлокомплексов. Это делает выбор катализаторов весьма трудной задачей.

Наиболее подробно были изучены следующие реакции:

а) взаимная изомеризация дихлорбутенов — реакция (1);

б) совместный метатезис C—H и C—Cl-связей:

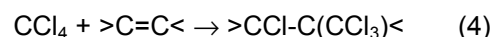


где R — алкильный или ариалкильный радикал,

в) аналогичная реакция с участием полибромметанов:



г) присоединение полихлорметанов по кратным связям в олефинах, например:



Во всех этих процессах иммобилизованные на оксидных носителях металлоорганосилоксаны

* Авторы выражают благодарность Д.И. Кочубею и В.В. Кривенцову за регистрацию и трактовку спектров EXAFS. Более подробно результаты наших совместных с сотрудниками Института катализа им. Борескова СО РАН исследований структуры иммобилизованных полиметаллоорганосилоксанов будут изложены в последующих публикациях.

Таблица 1

Эффективная константа скорости изомеризации 3,4-дихлорбутена-1 в 1,4-дихлорбутен-2 в присутствии каркасных полиметаллофенилсилоксанов

Раствор в толуоле, содержание катализатора 16,7%, 115 °С

Металл в катализаторе	Содержание металла, %	$k, 10^5 \text{ с}^{-1}$
Co	3,1	0,28
Fe	5,4	0,37
Cu	2,3	2,50
Cu + Co	1,6 (Cu), 1,5 (Co)	2,20
Cu + Al	1,7 (Cu), 1,5 (Al)	2,35

Таблица 2

Активность медьорганосилоксанов в изомеризации 3,4-дихлорбутена-1 в 1,4-дихлорбутен-2

Раствор в толуоле, 100 °С

Тип катализатора	Содержание Cu в катализаторе, %	$k, 10^5 \text{ с}^{-1*}$	Активность, моль/(моль Cu•ч)
Каркасный	2,3	1,5	9,0
	1,6	2,3	19,8
Линейный	0,9	8,8	135
	0,6	10,4	240

* Эффективная константа скорости изомеризации при содержании катализатора (включая носитель) 16,7% (масс.).

Таблица 3

Активность катализаторов на основе линейных полиметаллофенилсилоксанов в реакции присоединения CCl_4 к октену-1

Октен : $\text{CCl}_4 = 1:15$, содержание катализатора 10%, 130 °С

Металл	Содержание металла в катализаторе, %	Начальная скорость u , моль/(л•ч), $\mu \cdot 10^2$
Mn	0,15	1,2
Co	0,65	1,6
Ni	0,12	3,8
Cu	0,24	14,0

проявляют измеримую каталитическую активность. При этом наиболее активны производные меди. В качестве примера приведем две серии данных, полученных для реакций, развивающихся по различным механизмам — изомеризации дихлорбутенов и присоединения CCl_4 к октену-1 (табл. 1—3). Полученные результаты дают следующий ряд активности металлов в полиметаллоорганосилоксанах $\text{Cu} > \text{Ni} \gg \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$. Опыты со смешанными $\text{Cu}+\text{Co}$ - и $\text{Cu}+\text{Al}$ -органосилоксанами не выявили эффектов синергизма, во всех случаях активность катализатора практически полностью определялась содержанием меди. Поэтому далее исследования проводили с использованием Cu (иногда Ni -содержащих производных).

Принципиально важное значение для поведения полиметаллоорганосилоксанов в каталитических реакциях имеют, помимо природы металла, строение исходного металлоорганического олигомера и количество его на поверхности носителя. Влияние этих факторов нетривиально. Рассмотрим сначала роль первого фактора.

Предсказать *a priori* зависимость каталитической активности от строения полиметаллоорганосилоксанов трудно. С одной стороны, образование протяженных металл-кислородных кластеров с сильным взаимодействием металл—металл через мостиковые атомы кислорода за счет делокализации в них электронной плотности может благоприятствовать ключевым для катализа ионами меди одноэлектронным процессам окисления — восстановления. С другой стороны, наличие в координационной сфере четырех сильно связанных лигандов в конфигурации искаженного квадрата может препятствовать взаимодействию с реагентами. Имобилизованные олигомеры линейного строения имеют всего два сильно связанных лиганда. Поэтому в отсутствие внешних комплексообразователей (например, воды или кислородсодержащих растворителей) линейные олигомеры обеспечивают практически идеальные условия для координации; единственное препятствие в этом случае — межцепочечное взаимодействие, способное приводить к повышению координационного числа металла.

Рассмотрим данные для конкретных реакций. Изомеризация дихлорбутенов (реакция 1) эффективно катализируется иммобилизованными полиметаллоорганосилоксанами. В толуольном растворе на начальных участках (вдали от равновесия) процесс описывается не совсем обычным кинетическим уравнением вида:

$$v = k [\text{ДХБ}][\text{Cat}]^{0,5}$$

где $[\text{ДХБ}]$ — концентрация дихлорбутена; $[\text{Cat}]$ — концентрация катализатора.

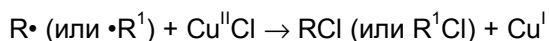
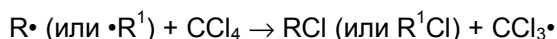
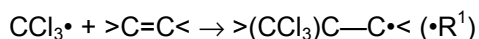
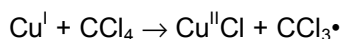
Влияние фактора строения полиметаллоорганосилоксана на скорость реакции иллюстрируют

данные табл. 2. Видно, что катализаторы на основе линейных олигомеров намного активнее каркасных.

Аналогичная картина наблюдается в случае реакции присоединения CCl_4 к олефинам (реакция 4). Соответствующие данные представлены в табл. 4. Наконец, сходный результат был получен в метатезисе $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{H}$ -связей (табл. 5), где наряду с производными меди использовали никельсодержащий катализатор (отметим, что последний уступает по активности первому лишь незначительно). Вместе с тем из данных, приведенных в табл. 5, прослеживается неожиданная на первый взгляд закономерность — активность антибатно зависит от содержания металла в катализаторе. Влияние этого фактора значительно сильнее, чем влияние собственно строения металло-силоксановой системы, природы заместителя при кремнии и даже перехода от производных меди к никелю. Влияние содержания металла прослеживается при рассмотрении

данных по абсолютной активности катализаторов (начальных скоростей или степени превращения) и чрезвычайно ярко проявляется в удельной (отношенной к единице массы металла) активности. Приведенные в табл. 2—4 данные по другим реакциям также подчиняются указанному правилу.

Для процесса изомеризации дихлорбутенов в настоящее время рассматривается механизм, предполагающий одноэлектронный перенос от металла к субстрату и дальнейшие превращения частиц ион-радикальной природы в координационной сфере металла [16]. Для присоединения четыреххлористого углерода к аллилхлориду предложен так называемый координационный механизм, не предусматривающий выхода радикальных или ион-радикальных частиц в раствор [17]. Наконец, присоединение CCl_4 по кратным связям и метатезис $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{H}$ -связей — типичные радикально-цепные процессы, развивающиеся с участием трихлорметильных радикалов и восстановленной формы производного меди (см., например [17, 18]):



В качестве восстановителя при высоких температурах проведения этих реакций (130—180 °С) могут выступать молекулы реагентов, органических растворителей, а в случае полиметаллоорга-

Таблица 4

Активность медьорганических силикоксанов в реакции присоединения CCl_4 к олефинам

Условия — см. табл. 3

Тип катализатора	Содержание Cu в катализаторе, %	Олефин	Начальная скорость u , моль/(л·ч), $u \cdot 10^2$
Каркасный	2,3	Октен-1	0,2
	1,6	То же	0,2
Линейный	1,7	— " —	0,35
	0,9	— " —	10,9
	0,86	— " —	9,8
	0,47	— " —	11,9
	0,3	— " —	15,6
	0,24	— " —	14,0
Каркасный	2,3	Аллилхлорид	<0,1
	1,6	То же	<0,1
Линейный	1,7	— " —	0,15
	0,86	— " —	3,9
	0,47	— " —	5,0
	0,24	— " —	4,4

* Температура реакции 140 °С.

Таблица 5

Активность катализаторов на основе полиметалл-фенилсилоксанов в реакции CCl_4 с деканом (180 °С)

Тип катализатора	Содержание металла (M), %	Степень превращения за 8 ч, %	Удельная активность, моль/(моль M·ч)
Каркасный	2,3 (Cu)	13	0,6
	0,11 (Cu)	30	45
	4,0 (Ni)	15	0,45
	* 0,1 (Cu)	53	73
	* 0,5 (Cu)	24	16
Линейный	* 0,16 (Ni)	35	27
	** 1,6 (Cu)	13	2
	** 0,6 (Cu)	15	3
	** 0,13 (Cu)	44	44
	*** 0,02 (Cu)	46	320

* Вместо Ph в полиметаллорганосилоксан введен $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$. ** Вместо Ph введен CH_3 . *** Специальная процедура дегидроксилирования поверхности носителя.

носилоксанов — органические фрагменты метал-лосилоксанового производного. Последняя стадия в схеме представляет собой регенерацию исходного активного центра и придает процессу в целом каталитический характер; производное металла совмещает в этом случае функции катализатора и инициатора.

Таким образом, сформулированные закономерности — более высокая активность линейных производных в сравнении с каркасными и сильная антибатная зависимость удельной активности от содержания металла в катализаторе — реализуются независимо от каталитической реакции. Отсюда следует, что они связаны с таким свойством катализатора, которое существенно независимо от конкретного механизма процесса. По нашему мнению, этим свойством является склонность к координации молекул реагентов. Это тем более важно для хлорорганических субстратов, способных к образованию лишь очень слабых донорно-акцепторных связей. Ниже рассмотрены различия в структуре катализаторов с точки зрения способности их к связыванию молекул реагентов.

Структура и свойства катализаторов на основе линейных полиметаллоорганосилоксанов

Как уже отмечалось, имеющиеся структурные данные позволяют утверждать, что окружение металла в иммобилизованных каркасных олигомерах с относительно высоким содержанием металла аналогично тому, какое имеет место в кристаллических полиметаллоорганосилоксанах. Сложнее обстоит дело с катализаторами, основанными на производных линейной структуры. В этом случае координационно ненасыщенные ионы металла несомненно будут стремиться дополнить координационную сферу за счет межцепочечного взаимодействия. Поэтому активность катализатора должна быть тем выше, чем более изолированы на поверхности олигомерные фрагменты. Этим и объясняется антибатная зависимость активности от заполнения поверхности носителя активной фазой.

В последнее время удалось получить дополнительные структурные данные, проливающие свет на строение катализаторов, основанных на линейных олигомерах. Выяснилось, в частности, что наблюдаемый для них нередко малоинтенсивный сигнал ЭПР связан с присутствием внешних лигандов (воды или остатков растворителя). Тщательно осушенные образцы катализатора не дают спектра ЭПР, несмотря на однозначно доказанное наличие ионов двухвалентной меди (полосы $d-d$ -переходов в ближней инфракрасной области электронного спектра, появление интенсивного спектра ЭПР при добавлении сильно связывающих медь(II) лигандов и т.д.). Отсутствие спектра ЭПР указывает на то, что подавляющее большинство

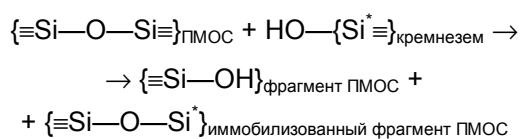
ионов меди находится в виде кластеров, связанных кислородными мостиками $-(O-M-O-M-)_n$, где $n \geq 1$. Далее, предварительные данные EXAFS (полученные нами совместно с Д.И. Кочубеем и сотр.), показывают, что при содержании металла в приготовленном из линейного олигомера катализаторе ~0,3% координационное число металла равно 2. Во второй координационной сфере находятся ионы меди на среднем расстоянии 3,4 Е. Это указывает на сравнительно слабую изогнутость металлосилоксановой цепочки и отсутствие взаимодействия ионов металла с атомами кислорода удаленных фрагментов олигомера. Таким образом, в катализаторе, основанном на линейных полиметаллоорганосилоксанах, при условии достаточно низкого содержания металла действительно создаются условия для эффективной координации даже очень слабо взаимодействующих с металлом реагентов.

Выводы, сделанные на основе структурных исследований, подтверждаются данными адсорбционных измерений. К настоящему времени соответствующие исследования еще не завершены (они проводятся нами совместно с сотрудниками лаборатории адсорбции и хроматографии МГУ С.Н. Ланиным и Е.В. Власенко), но уже сейчас можно утверждать, что адсорбционные свойства каркасных и линейных полиметаллоорганосилоксанов существенно разные. Иммобилизация на поверхности кремнезема соединений первого типа приводит к ослаблению специфической адсорбции практически всех субстратов, имеющих активные функциональные группы (спирты, эфиры, кетоны, амины и т.д.). Это — естественное следствие резкого снижения количества доступных изолированных гидроксильных групп при связывании олигомера с поверхностью. Напротив, для катализатора на базе линейного олигомера отмечено сохранение (несмотря на блокаду гидроксильных групп) склонности к адсорбции полярных органических молекул и существенное повышение, в сравнении с исходной поверхностью, прочности связывания аминов — субстратов, образующих очень прочные комплексы с ионами меди. Таким образом, в случае линейных олигомеров ионы металла, несмотря на их низкое содержание, играют существенную роль в формировании адсорбционных свойств катализатора в целом.

Природа высокой активности катализаторов на основе каркасных полиметаллоорганосилоксанов с малым содержанием металла

Высказанные в предыдущих разделах предположения о природе высокой активности катализаторов хорошо согласуются с данными по линейным структурам. В то же время, на первый взгляд непонятно, почему высокую активность при низком содержании металла проявляют также иммобили-

зованные полиметаллоорганосилоксаны каркасного строения, где координационное число меди жестко обусловлено строением каркаса. Такое поведение катализаторов, полученных из каркасных структур, по нашему мнению, связано с разрушением каркаса при взаимодействии с поверхностью кремнезема. Можно предположить, что в условиях большого избытка поверхностных гидроксильных групп в сравнении с гидроксильными группами исходного полиметаллоорганосилоксана (а это имеет место при нанесении малых количеств соединения) гидроксильные группы кремнезема в ходе высокотемпературной обработки взаимодействуют не только с концевыми OH-группами олигомерного полиметаллоорганосилоксана (ПМОС), но и с его силоксановыми фрагментами, например следующим образом:



В результате на поверхности носителя наряду с неизменными олигомерами могут возникать фрагменты с нарушенной структурой каркаса, в которых координационное число меди понижено. Естественно, это возможно лишь при малом содержании металлоорганосилоксана — при повышении степени заполнения поверхности взаимодействие металла с атомами кислорода соседствующих фрагментов будет приводить к восстановлению исходного высокого координационного числа.

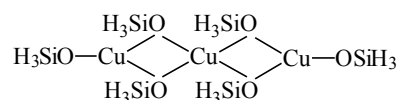
Квантовохимическое моделирование полиметаллоорганосилоксанов

Дефицит и трудность получения однозначной структурной информации о полиметаллоорганосилоксанах и продуктах их превращений в ходе каталитических процессов заставляет обратиться к квантовохимическому моделированию этих систем. Для облегчения квантовохимического описания соединений меди(II) нами был использован ряд особых подходов.

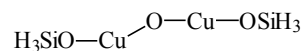
Существенное улучшение качества и одновременно снижение расхода машинного времени в расчетах *ab initio* было достигнуто при использовании эффективного потенциала остова SBK [19]. На уровне MP2//HF/SBK была рассчитана простейшая структурная модель полиметаллоорганосилоксанов — гипотетический комплекс $\text{Cu}(\text{OSiH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20]. Окружение иона меди в нем имеет определенное сходство с окружением в каркасном металлоорганосилоксане. Расчетное расстояние $\text{Cu}-\text{OSi}$ в этой частице составило 1,85 Å, что не слишком сильно отличается от расстояния в реальных соединениях (см. выше). Способность комплекса к восстановлению

оценивали величиной вертикального сродства к электрону. Для модельного комплекса сродство к электрону оценено значением 1,34 эВ, что несколько меньше, чем для моделей гомогенных катализаторов — хлоридных комплексов меди (например, для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оно составляет 2,56 эВ). В то же время безлигандная частица $\text{Cu}(\text{OSiH}_3)_2$ имеет намного большее сродство к электрону, 3,62 эВ. Это обусловлено тем, что дополнительные лиганды — молекулы H_2O дестабилизируют образующийся при одноэлектронном восстановлении анионный комплекс. Ту же роль и еще более эффективно должны играть атомы кислорода, окружающие ион меди в реальном катализаторе. Логично предположить, что термическое восстановление меди в Cu-органосилоксане может идти через разрыв части связей $\text{Cu}-\text{O}$, после чего процесс уже не должен встречать затруднений.

Исследование структурно близки модели полиметаллоорганосилоксанов проводилось на уровне DFT с использованием потенциала PBE [21]. Были выполнены расчеты моделей каркасного Cu-органосилоксана



для которого получено расстояние $\text{Cu}-\text{O}$, равное 1,95 Å, что совпадает с экспериментальным значением для линейного соединения



Способность к координации оценивали по величине энергии связи с модельным лигандом — молекулой H_2CO . Для модельного линейного медь-силоксана она оказалась в три раза выше, чем для модели каркасного соединения. Таким образом, квантовохимическое моделирование показало согласие полученной структурной информации с предложенным объяснением более высокой активности катализаторов на основе линейных олигомеров в адсорбции и катализе.

Эволюция катализаторов на основе полиметаллоорганосилоксанов в ходе превращений галогенуглеводородов

Как любой металлокомплексный катализатор, полиметаллоорганосилоксаны претерпевают в ходе процессов различные превращения, и реально действующие каталитические центры могут существенно отличаться от имеющихся в составе предшественника. В настоящее время получены некоторые данные, поясняющие такую эволюцию.

Как уже отмечалось выше, литературные сведения указывают на то, что во всех исследованных

реакциях ключевую роль играют производные меди (I). В то же время использованные нами металлоорганосилоксаны содержат исключительно медь (II). Более того, попытки синтезировать производные, содержащие одновалентную медь, до настоящего времени не дали позитивного результата. В действительности, как выяснилось, производные меди (I) все же легко образуются из полиметаллоорганосилоксанов при повышенных температурах. Термостатирование в вакууме каркасных силоксанов при температуре 150 °С и выше, а линейных — уже при 70 °С приводит к практически полному восстановлению ионов меди. По-видимому, в качестве восстановителя выступают собственные органические группы органосилоксанов. Образование одновалентной меди подтверждается исчезновением полос *d-d*-переходов в ближней инфракрасной области электронного спектра диффузного отражения и тем, что, в отличие от исходных производных, добавление сильно связывающих медь лигандов не приводит в этом случае к появлению сигнала ЭПР и поглощению в соответствующих областях УФ-спектра. При взаимодействии прошедшего термическую обработку производного с фенантролином наблюдается медленное разрушение соединения и переход меди в раствор. При этом в оптическом спектре появляется полоса при 450 нм, типичная для фенантролиновых комплексов меди (I) [22]. В спектрах растворов, получаемых из исходных, не прошедших термообработку образцов, фиксируется лишь поглощение в области 600 нм, типичное для соответствующих комплексов меди(II). Тот факт, что линейные производные восстанавливаются значительно легче каркасных, коррелирует с их большей каталитической активностью и согласуется с данными квантовохимических расчетов.

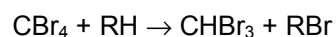
В реальных условиях реакций с участием галогенопроизводных, сравнительно легко отщепляющих атом хлора, в системе, конечно, присутствует и медь (II). Как видно, например, из приведенной выше схемы реакций метатезиса и присоединения полигалогенметанов, в ходе этих процессов неизбежно образование хлоридных фрагментов. Они и были обнаружены методом EXAFS при исследовании катализаторов по окончании реакции — в координационной сфере меди в случае органосилоксановой системы с линейными цепями находится, скорее всего, два атома хлора. При этом разрушения твердого образца или перехода заметных количеств металла в раствор не происходит. Иначе ведут себя каркасные производные. Их спектры EXAFS, зарегистрированные по окончании реакции, практически идентичны исходным. По-видимому, в этом случае хлорсодержащие центры образуются с трудом и они малостабильны.

В целом ясно, что наиболее активные катализаторы на основе линейных полиметаллоорганосило-

локсанов — весьма лабильные системы, претерпевающие в ходе катализа глубокую перестройку.

Бромирование алканов и арилалканов действием CBr_4 — новая реакция, катализируемая полиметаллоорганосилоксанами

Широкие возможности, которые открывает использование катализаторов на основе иммобилизованных полиметаллоорганосилоксанов, проиллюстрируем на примере бромирования алканов и арилалканов под действием CBr_4 :



Эта реакция может рассматриваться и как метатезис связей C—H и C—Br в насыщенных соединениях. Отметим, что эта реакция в присутствии комплексов переходных металлов не исследовалась.

В ранней работе [23] была показана возможность получения бромпроизводных ароматических углеводородов путем длительного нагревания CBr_4 и соответствующих аренов при 150—180 °С в отсутствие катализатора и растворителя с выходами 30—70%, но попытка использовать CBr_4 в качестве бромирующего агента для алканов не увенчалась успехом. Известна реакция CBr_4 с алканами и циклоалканами в комбинации с гидроксидом натрия в двухфазной системе в присутствии катализатора межфазного переноса [24]. Продолжительность реакции доходит до 90 ч, а выходы продуктов не превышают 30—70%. Четырехбромистый углерод использовался также при бромировании алканов и циклоалканов бромом в составе каталитического комплекса с AlBr_3 [25], при этом в качестве бромирующего агента может выступать и сам комплекс $\text{CBr}_4 \cdot 2\text{AlBr}_3$ в отсутствие брома [26]. Избыток бромида алюминия и гигроскопичность комплексов галогенидов алюминия осложняют использование данного метода. Между тем разработка удобных и эффективных способов прямого бромирования насыщенных соединений является весьма актуальной задачей — бромирование молекулярным бромом идет с трудом и неселективно, другие существующие методы получения бромидов обычно выполняются в несколько стадий и основаны на использовании токсичных и опасных в обращении реагентов.

В случае бромирования алканов (декана, додекана), циклоалканов (например, циклогексана) и арилалканов (толуола, ксилолов, триметилбензолов и т.д.) под действием CBr_4 на каталитических полиметаллоорганосилоксановых системах процесс идет с заметной скоростью уже при 100 °С; при более высоких температурах (130—150 °С) достигается количественное превращение. Реакция высокоселективна — выходы монобромалканов лежат в пределах 98—100%, монобромированных в боковую цепь арилалканов — свыше

90%. Интересно, что, в отличие от соответствующих процессов с участием CCl_4 , где образующийся хлороформ практически неактивен, бромформ может выступать как бромлирующий агент. Благодаря этому в ряде случаев на полиметаллоорганосилоксановых катализаторах удается получить выход монобромидов, формально превышающий 100% по CBr_4 . Процесс в оптимальных условиях завершается за 0,5—1 ч, катализатор легко отделяется от реакционной массы и может быть использован повторно [27].

По-видимому, полученный результат не является единственным. Активность и стабильность катализаторов на основе полиметаллоорганосилоксанов таковы, что позволяют надеяться на дальнейшее успешное развитие каталитических препаративных (а возможно и технологических) процессов с их участием.

Перспективы

Полученные результаты указывают на возможность направленного конструирования высокоактивных и селективных катализаторов для синтеза и переработки галогенуглеводородов.

Сформулируем общий подход к получению эффективных катализаторов на основе полиметаллоорганосилоксанов. В их формирование должны быть включены следующие стадии.

1. Синтез олигомеров с базовыми фрагментами $-\text{X}-\text{SiR}_2-(\text{X}-\text{M})_n-$, где М — медь или никель, R — замещенные или незамещенные алкилы или арилы, X — кислород, а также, возможно, S или NH. Органические заместители при атоме кремния препятствуют изгибу цепи олигомера и дополнительной внутримолекулярной координации М—X, а также создают стерические препятствия взаимодействию иона металла с поверхностными гидроксильными группами носителя.

2. Подготовка носителя с регулируемым числом изолированных гидроксильных групп на поверхности. Необходимо добиваться максимально равномерного распределения центров иммобилизации металлоксидов на поверхности.

3. Прививка полиметаллоорганосилоксанов или полиметаллосилазанов к поверхности носителя за счет образования полноценных связей «поверхность—X—M». При этом степень заполнения поверхности должна быть существенно меньше монослоя.

4. Проведение реакций в газовой фазе или в средах соединений с низкой способностью к координации, например в углеводородах или галогенопроизводных.

В итоге можно ожидать достижения очень высокой каталитической активности полиметаллоорганосилоксанов в мягких условиях. В настоящее время получены первые образцы катализаторов с регулируе-

мым распределением привитых металлоксидных цепей по поверхности.

Рассмотрим для примера данные по реакции CCl_4 с деканом при 180 °С и мольном соотношении реагентов 2:1. Катализаторы получены нанесением олигомерного линейного полимедьфенилсилоксана на силикохром, подвергнутый специальной обработке для снижения количества поверхностных гидроксильных групп. Обработка состояла из следующих стадий: прокаливание в вакууме при температуре от 500 до 900 °С (при этом часть паров близко расположенных OH-групп отщепляет воду с образованием напряженных силоксановых связей), полная силанизация всех оставшихся гидроксильных групп при действии Me_3SiCl и регидроксилирование полученных на первой стадии силоксановых групп. При этом, меняя режим первой стадии, можно в широких пределах регулировать содержание гидроксильных групп на поверхности. Остающиеся в итоге триметилсилильные группы дополнительно стерически блокируют часть поверхностных гидроксильных групп. В результате резко снижается емкость поверхности кремнезема по металлоорганосилоксанам. К тому же наличие на поверхности большого числа объемных групп Me_3Si должно препятствовать изгибу металлоорганосилоксановых цепей и, следовательно, межцепочечному взаимодействию. По этому способу (температура первой стадии 900 °С) был получен высокоактивный катализатор, содержащий всего 0,02% меди, его активность представлена в табл. 5 (последняя строка в таблице). Видно, что удельная активность сформированного, согласно указанным выше правилам катализатора, более чем на два порядка выше активности каркасного олигомера. Реакция остается высокоселективной — принципиально возможные в этой системе продукты (высшие теломеры, продукты замещения и т.д.) не образуются, получается практически исключительно монохлордекан.

Эти данные подтверждают предположение о том, что снижение координационного числа металла путем направленной организации нанесенного катализатора является мощным инструментом управления каталитической активностью. Новые возможности могут открыться при расширении круга используемых для создания катализаторов кремнийорганических соединений и носителей. Предварительные данные показывают, что переход, например, от силоксанов к силазанам дает существенный прирост каталитической активности в процессах метатезиса C—Cl связи (R=декан, циклогексан, толуол) и присоединения полигалогенметанов по кратным связям. Таким образом, сочетание низкого координационного числа металла в силоксановой цепи и дополнительной координации субстрата с поверхностью носителя — благоприятный фактор для управления скоростью и селективностью реакций. Ввиду этого весьма перспективными представляются носители, содержа-

щие переходные металлы или промотированные ими (TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 и т.д.). Еще одно интересное направление связано с конструированием каталитических систем, содержащих при атоме кремния массивные заместители, что может оказаться важным с точки зрения селективности процессов.

* * *

В основу настоящей публикации положены результаты выполнения проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-03-32074).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T., Levitsky M.M., Zhdanov A.A. J. Organomet. Chem., 1988, v. 347, p. 253.
2. Levitsky M.M., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. e. a. Ibid., 1991, v. 401, p. 199.
3. Igonin V.A., Shchegolikhina O.I., Lindeman S.V. e. a. Ibid., 1992, v. 423, p. 351.
4. Левицкий М.М., Кокорин А.И., Смирнов В.В. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1998, № 10, с. 1946.
5. Арутюнян А.Р., Левицкий М.М., Бучаченко А.Л., Карпиловская Н.В. Изв. АН. Сер. хим., 1996, № 8, с. 2131.
6. Dyakonov A.Ju., McCormick B.J., Kahol P.K. e. a. J. Magnetism and Magn. Mater., 1995, v. 150, № 2, p. 231.
7. Levitsky M.M., Arutyunyan A.R., Buchachenko A.L., Zavin B.G. XI the Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, September 1—6, 1996, Universite Montpellier II, France, Abstracts, PA 42.
8. Стукан Р.А., Книжник А.Г., Прусаков В.Е. и др. Ж. структ. химии, 1991, т. 32, № 6, с. 67.
9. Левицкий М.М., Кокорин А.И., Смирнов В.В. Изв. АН. Сер. хим., 2000, № 10, с. 1813.
10. Левицкий М.М., Арутюнян А.Р., Завин Б.Г. и др. Там же, 1999, № 9, с. 1691.
11. Kolesnikov I.M., Kolesnikov S.I., Vinokurov V.A. 9th Int. Symp. Relations between homogeneous and heterogeneous catalysis, Southampton, 1998, Book of abstr. p. 15.
12. Куликова В.С., Левицкий М.М., Бучаченко А.Л. Изв. АН. Сер. хим., 1996, № 12, с. 3021.
13. Куликова В.С., Левицкий М.М., Шестаков А.Ф., Шулов А.Е. Там же, 1998, № 3, с. 450.
14. Авт. свид. СССР № 540657, 1976.
15. Авт. свид. СССР № 504328, 1975; № 593732, 1977.
16. Rostovshchicova T.N., Smirnov V.V., Kokorin A.I. J. Mol. Cat., A, 1998, v. 129, p. 141.
17. Тарханова И.Г., Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н. Кинетика и катализ, 2001, т. 42, с. 216.
18. Смирнов В.В., Голубева Е.Н., Загорская О.В. и др. Кинетика и катализ, 2000, т. 41, с. 439.
19. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. J. Chem. Phys., 1984, v. 81, p. 6026.
20. Смирнов В.В., Голубева Е.Н., Левицкий М.М. Изв. АН. Сер. хим., 2000, с. 1499.
21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof H. Phys. Rev. Lett., 1996, p. 785.
22. Munakata M., Kitagawa S., Kosome S., Asahara A. Inorg. Chem., 1986, v. 25, p. 2622.
23. Hunter W.H., Edgar D.E. J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 2025.
24. Schreiner P.R., Lauenstein O., Kolomitsyn I.V., Nadi S., Fokin A.A. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, v. 37, p. 1895.
25. Vol'pin M.E., Akhrem I.S., Orlinkov A.V. New. J. Chem., 1989, v. 13, p. 771.
26. Ахрем И.С., Орлинков А.В., Афанасьева Л.В., Вольпин М.Е. Изв. АН. Сер. хим., 1996, с. 1208.
27. Smirnov V.V., Zelikman V.M., Beletskaya I.P., Levitskij M.M., Kazankova M.A. Mendeleev Communication, 2000, p. 175.