

УДК 541.6.183-18.128-547.362

Ա.Ր. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Օ.Ա. ԿԱՄԱԼՅԱՆ, Գ.Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, **Ա.Վ.ՄՍԻՍԵՅԱՆ**

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ $W(CO)_6$ ИЗ РАСТВОРА НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Методом ИК-спектроскопии исследована реакция карбонила вольфрама с поверхностными нитрильными группами химически модифицированного акрилонитрилом особо чистого силикагеля. Показано, что при адсорбции карбонила вольфрама из раствора в н-гексане с последующим УФ-облучением происходит замещение CO групп карбонила вольфрама на нитрильные группы, с образованием поверхностно связанного комплекса вольфрама со смешанными карбонил-нитрильными лигандами.

Для синтеза гетерогенных катализаторов в последнее время все чаще прибегают к модифицированию поверхности неорганических носителей (SiO_2 , Al_2O_3 и др.) металлокомплексными, в частности металлорганическими соединениями [1]. Реакции кремнезема с комплексными соединениями переходных металлов осуществляются в результате взаимодействия силанольных групп поверхности с лигандами, подверженными легкому гидролизу. В конечном счете это приводит к образованию поверхностно-связанных комплексов металлов.

При синтезе гетерогенных металлокомплексных катализаторов, наряду с описанным выше, используется также метод поверхностной сборки, при котором один из лигандов закрепляется на кремнеземе с помощью кремний органического якоря, закрепленного на поверхности кремнезема.

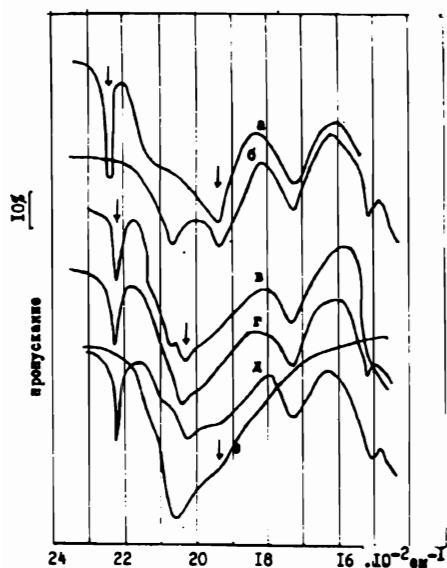
Указанные методы безусловно имеют широкие возможности получения различных функциональных групп, закрепленных на поверхности твердого носителя. Однако эти методы имеют также некоторые существенные недостатки. Это, во-первых, труднодоступность кремнийорганических соединений, во-вторых, гидрофобизация поверхности, особенно при высоких степенях сшивки, т.к. реакция осуществляется за счет поверхностных гидроксильных групп носителя. С этой точки зрения вопрос поиска новых путей синтеза гетерогенизированных катализаторов является актуальным. Ранее нами показано [2], что при адсорбции на поверхности некоторых частично дегидроксилированных особо чистых силикагелей ряда виниловых мономеров (стирол, акрилонитрил, бутилен и др.) происходит химическое связывание последних с поверхностью кремнезема, за счет реакции силоксановых групп поверхности с двойной связью адсорбата.

В предлагаемой работе приведены результаты ИК-спектроскопических исследований возможности гетерогенизации карбонила вольфрама на поверхности SiO_2 , химически модифицированного акрилонитрилом.

Известно [3,4], что замещение лигандов в карбонильных комплексах металлов на фенильные и нитрильные группы легко происходит в растворах под влиянием УФ-облучения. В качестве растворителя часто применяется н-гексан или тетрагидрофуран. Нами сделана попытка приложения этого метода замещения CO на $-C\equiv N$ группы, закрепленные на поверхности твердого носителя.

Карбонил вольфрама ($W(CO)_6$) растворили в абсолютном н-гексане, раствор поместили в кварцевом ИК-кювете-реакторе, который позволяет снять ИК-спектр

полученного комплекса без его контакта с воздухом. В кювету поместили также предварительно модифицированный акрилонитрилом особо чистый силикагель в виде таблетки без связующего, пригодной для снятия ИК-спектра. Контакт таблетки SiO_2 с раствором осуществился после обезгаживания раствора замораживанием, откачкой и размораживанием для предотвращения окисления частично разложенного карбонила вольфрама. Таблетку после переноса в раствор подвергли УФ-облучению в течение 3 минут. Затем раствор отделили от образца, раствор удалили и после откачки образца при различных температурах сняли ИК-спектры.



ИК-спектры химически модифицированного акрилонитрилом SiO_2 (а), карбонила вольфрама (е), его смеси с модифицированным SiO_2 (б), после адсорбции $\text{W}(\text{CO})_6$ из раствора (в), с последующей откачкой при комнатной температуре (г) и при 100°C (д) в течение 1 часа.

ИК-спектры (см. рис.) SiO_2 , химически модифицированного акрилонитрилом, характеризуются сильной полосой поглощения (п.п.) при 2250 см^{-1} , принадлежащей связанным с поверхностью SiO_2 нитрильным группам ($-\text{C}\equiv\text{N}$). При адсорбции карбонила вольфрама из раствора на модифицированном SiO_2 наблюдается также п.п. при 2230 см^{-1} (кр.в). Одновременно на спектре появляется п.п. при 1945 см^{-1} , отсутствовавшая на ИК-спектре механической смеси карбонила вольфрама с носителем (кр. б). На спектре модифицированного АН SiO_2 с адсорбированным $\text{W}(\text{CO})_6$ наблюдается также п.п. при 1945 см^{-1} , что характерно для спектра $\text{W}(\text{CO})_6$ как в KBr , так и в механической смеси с модифицированным SiO_2 . При термовакuumировании происходит уменьшение интенсивности этой п.п., которая полностью исчезает из ИК-спектра при откачке образца при температуре 100°C в течение 1 часа (кр. г, д).

На основании этих данных, а также с учетом данных [3] можно заключить, что при УФ-облучении химически модифицированного акрилонитрилом силикагеля с адсорбированным $\text{W}(\text{CO})_6$ происходит замещение карбонильных групп на нитрильные с образованием поверхности связанного комплекса вольфрама со смешанными нитрил-карбонильными лигандами. Полученный комплекс ярко-желтого цвета устойчив в вакууме при 100°C , а на воздухе в течение 3-4 дней, после чего комплекс полностью разлагается.

Таким образом, можно сделать вывод, что реакция замещения CO групп в карбонильных комплексах металлов на нитрильные протекает не только при участии свободных нитрильных групп, но и в случае этих групп, привитых к поверхности носителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии (под ред. Г.В. Лисичкина). М.: Химия, 1986, с.248.
2. Камалю А.А., Мушегян А.В. -Ари.х.ж., 1989, т.42, №4, с.245-250.
3. Херберхольд М. Л -комплексы металлов. М.: Мир, 1975, с.449.
4. I.F. Cuttenberger und W. Shrohmeier -Chem. Ber., 1967, v.100, p.2807-2811.

**ԼՈՒԾՈՒՑԹԻՑ W(CO)₆-Ի ՔԻՄԻԱՊԵՍ ԱՅԼԱՓՈԽՎԱԾ
ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՑԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻԿ-ՍՊԵԿՏՐԱՉԱՓԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Ա մ փ ո փ ո ս մ

ԻԿ-սպեկտրաչափական եղանակով ցույց է տրվել, որ երբ W(CO)₆ -ը լուծույթից ադսորբվում է քիմիապես այլափոխված սիլիկագելի մակերեսին, ապա այդ կոմպլեքսի լիգանդների մի մասը տեղակալվում է ադսորբենտի մակերեսին քիմիապես կապված միտրիլային խմբերով: Արդյունքում ստացվում է խառը լիգանդներով կոմպլեքս միացություն, որը քիմիապես կապված է ադսորբենտի մակերեսին: Ստացված նոր կոմպլեքսն ունի մուգ դեղին գույն: