

A. K. ЖАРМАГАМБЕТОВА, Б. С. СЕЛЕНОВА, Р. З. САФАРОВ, А. А. ШАПОВАЛОВ

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДНОГО КОМПЛЕКСА Mn (II)

Синтезированы полимермодифицированные ферроцианидные комплексы марганца (II), закрепленные на оксидах алюминия, кремния, цинка, алюмосиликатах. Полученные комплексы проявляют каталитическую активность при окислении *n*-октана пероксидом водорода в мягких условиях. Изучено влияние природы неорганического носителя на выход продуктов реакции и селективность процесса.

Парциальное каталитическое окисление парафинов представляет определенный интерес для промышленности, так как позволяет получать ценные кислородсодержащие продукты (спирты, кетоны, альдегиды) из относительно дешевого и распространенного сырья [1, 2]. Перспективным направлением является разработка гетерогенных полимерметаллических катализаторов, которые проявляют значительную активность и селективность в различных окислительных реакциях при низких температурах и давлении [3]. В качестве подложек для такого типа катализаторов часто используют минеральные соединения, например оксиды и алюмосиликаты [4]. Известно, что природа носителя (кислотно-основные характеристики, величина удельной поверхности и т.п.) оказывает влияние на каталитические свойства

нанесенных полимерметаллических комплексов (ПМК), поэтому правильный подбор подложки является одной из задач исследований в этой области.

Ранее нами были разработаны катализаторы на основе ферроцианида меди и марганца, закрепленные на поверхности алюмосиликатов модифицированной полиоснованием [4, 5]. Полученные системы проявляли высокую активность при каталитическом окислении не только циклогексана, обладающего относительно высокой реакционной способностью, но и значительно менее реактивных *n*-алканов. В данной работе исследовано влияние природы носителя (кислотно-основные характеристики) на свойства ферроцианидного катализатора, модифицированного полигексаметиленгуанидином.

Экспериментальная часть

1. Приготовление катализаторов и реактивы

Катализаторы готовили соответственно разработанной ранее методике [4, 5]. В качестве исходных компонентов использовали $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, водорастворимое азотсодержащее полиоснование – полигексаметиленгидрид (ПГМГ).

В качестве твердых носителей для закрепления полимерметаллических комплексов использовали алюмосиликаты (Siral-40, Siral-20, с содержанием SiO_2 соответственно 40 и 20%), а также оксиды алюминия, кремния и цинка.

Для проведения реакции окисления использовали *n*-октан марки «х.ч.». Окислитель – 30%-ный водный раствор пероксида водорода марки «о.с.ч.». Концентрацию последнего определяли с помощью рефрактометра. Растворитель – ацетонитрил (CH_3CN) марки «о.с.ч.».

2. Методика эксперимента

Реакцию окисления проводили в стеклянном термостатированном реакторе при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки, в атмосфере воздуха при $T = 40$ °C. В сосуд помещали 1,2 мл ацетонитрила, 0,3 мл субстрата. Навеску катализатора 0,03 г. Пероксид водорода вводили в реакционную смесь единовременно в виде 30%-ного водного раствора (0,9 мл). Длительность реакции 6 ч.

3. Методы анализа

Продукты реакции окисления анализировали методом ГЖХ на стальной хроматографической колонке длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненной 15% карбовакс-20М на хроматоне N-AW-DMCS.

Исследование кислотных свойств носителей – распределение кислотных центров по их силе – проводили методом термопрограммированной десорбции (ТПД) амиака. Адсорбцию последнего осуществляли в импульсном режиме при температуре 400 °C.

Навеску образца носителя $0,2500 \pm 0,0003$ г помещали в ячейке и вакуумировали в течение 0,5 ч для удаления с поверхности воды и слабо адсорбированных газообразных веществ. С этой же целью образец прогревали при температуре

400 °C в течение 2 ч в токе осущенногого инертного газа, после чего температуру снижали до рабочей (80 °C), при которой в потоке аргона проводили насыщение образца осущенным NH_3 . Далес слабо адсорбированный амиак отдували осущенным аргоном в течение 2 ч, затем образцы охлаждали до комнатной температуры. Процесс десорбции NH_3 изучали хроматографически, регистрируя амиак, десорбирующийся в поток газа-носителя. Для расчета количества выделяющегося NH_3 катарометр предварительно калибровали. Калибровочную кривую строили по весу участков хроматограммы, ограниченных соответствующими пиками кривых ТПД.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано, что нанесенный на алюмосиликат полимермодифицированный железо-марганцевый катализатор $Mn_2[Fe(CN)_6]\text{-ПГМГ/Siral-40}$ проявляет катализическую активность в реакции окисления циклогексана и $C_6\text{-}C_{10}$ парафинов пероксидом водорода в мягких условиях. Было установлено, что природа полимерного лиганда, в частности его кислотно-основные свойства, в значительной степени влияет на поведение данного катализатора в исследуемом процессе.

Для определения влияния природы носителя были приготовлены катализаторы, нанесенные на оксиды и алюмосиликаты с различными кислотно-основными характеристиками. Полученные катализитические системы применяли в реакции окисления *n*-октана (табл. 1). Практически во всех случаях процесс протекал с высокой селективностью с преимущественным накоплением октанола-2. Удовлетворительные результаты были получены при использовании полимерметаллических комплексов, закрепленных на алюмосиликатах. Так, на 3% Mn-Fe(1:3)-ПГМГ/Siral-40 максимальная селективность по октанолу-2 находилась в пределах 54,5% при выходе продуктов 16,0%. Применение в качестве носителей катализаторов оксидов SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ не дало хороших результатов: конверсия октана в этих случаях была низкой и не превышала 3%. При нанесении активной фазы на ZnO образования спиртов не наблюдалось.

Данные результаты могут быть интерпретированы с точки зрения структуры трехкомпонентного гетерогенизированного полимерметалли-

Таблица 1. Окисление *n*-октана на катализаторе 3%Mn-Fe(1:3)-ПГМГ, закрепленном на различных носителях

№ п/п	Носитель	Продукты реакции, %							Конверсия, %	$S_{C8ол-2}$, %
		октанон-3	октанон-1	октанон-2	кетон*	спирт*	октанол-2	октанол-1		
1	Siral-40	1,7	—	4,0	0,9	0,7	8,8	—	16,1	54,6
2	Siral-20	2,0	—	5,2	1,2	2,2	9,9	1,3	21,8	45,4
3	γ -Al ₂ O ₃	—	—	1,8	—	0,6	0,5	—	2,9	17,2
4	SiO ₂	—	—	Сл.	—	—	1,7	—	1,7	99,9
5	ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Неопределенные изомеры октанона и октанола по положению функциональной группы.

ческого катализатора (комплекс переходного металла – полимер-модификатор – твердый неорганический носитель). Так, в адсорбированной линейной макромолекуле различают три типа сегментов: плотно контактирующие с поверхностью (горизонтальная адсорбция); контактирующие с растворителем – петли и сегменты, с одной стороны ограниченные горизонтально адсорбированными участками, а их конец находится в растворе – вертикальная адсорбция [6]. По-видимому, конформационные изменения полимера при его адсорбции на различных носителях оказывают существенное влияние на активность нанесенных ПМК [7]. В рассматриваемой системе полимерный лиганд с одной стороны связывается с комплексом металла, а с другой – с поверхностью носителя. Предполагается, что связь макромолекулы с подложкой осуществляется посредством кислотно-основных взаимодействий. В этом случае полиоснование – ПГМГ, используемое в качестве полимера-модификатора, прочнее должно связываться носителями, обладающими кислотными свойствами. Однако при взаимодействии полимера с сильными кислотными центрами одновременно с упрочнением и увеличением количества связей «полимер–носитель» может нарушиться подвижность макромолекулы, а адсорбированный органический лиганд в основном будет представлен неактивными сегментами, плотно контактирующими с поверхностью. Наоборот, при взаимодействии полиоснования с подложкой, поверхность которой характеризуется основными свойствами, будут образовываться малочисленные слабые связи. В этом случае предполагается, что активность полученного катализатора будет также невелика вследствие вымывания активной фазы в реакционную

среду. Таким образом, вероятно, оптимальные катализитические свойства должны проявляться при нанесении ПМК на носитель, обладающий достаточным количеством кислотных центров средней силы.

С целью проверки этого вывода был проведен анализ кислотно-основных свойств использованных носителей методом термодесорбции аммиака. Метод позволяет выявить наличие поверхностных кислотных центров и их силу. Результаты анализа приведены в табл. 2. Установлено, что с поверхности алюмосиликатов аммиак десорбируется при ~200 и ~550 °C, что свидетельствует о наличии слабых и средних кислотных центров в количественном соотношении ~ 1:1,5. На SiO₂ и γ -Al₂O₃ около 80% общего количества адсорбированного NH₃ десорбируется при температуре ~640 °C, что указывает на наличие преимущественно сильнокислых поверхностных центров. С поверхности ZnO десорбция аммиака незначительна и протекает при низкой температуре – 85 °C. Это говорит о том, что на

Таблица 2. Характеристика кислотно-основных свойств используемых носителей
(навеска носителя = 0,2500±0,0003 г, $T_{\text{кол}} = 50^{\circ}\text{C}$,
 $T_{\text{дет}} = 50^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{дет}} = 70,0 \text{ mA}$, чувствительность
детектора 1:4, скорость изменения
температуры ячейки = 15°/мин)

№ п/п	Носитель	T^1_{max}		T^2_{max}		T^3_{max}		TH3 оксида, pH
		°C	%	°C	%	°C	%	
1	Siral-40	240	45,1	555	54,9	—	—	—
2	Siral-20	185	33,6	540	66,4	—	—	—
3	SiO ₂	145	24,2	—	—	660	75,8	1,0-2,0
4	γ -Al ₂ O ₃	135	20,9	—	—	620	79,1	6,0-9,0
5	ZnO	85	100	—	—	—	—	8,7-9,7

поверхности ZnO находятся лишь слабокислые центры и в небольшом количестве. Полученные результаты соответствуют данным о кислотности (рН) некоторых исследованных нами оксидов, рассчитанных по точке нулевого заряда (ТНЗ) [8].

Таким образом, по результатам исследования ТПД NH₃ и каталитических свойств полученных систем прослеживается корреляция между кислотно-основными свойствами носителя и активностью синтезируемых катализаторов.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что наиболее подходящими носителями для катализаторов, содержащих комплекс ферроцианида Mn (II), модифицированных ПГМГ, являются среднекислые алюмосиликаты. Катализатор на одном из таких носителей – Siral-40 обладал высокой активностью и селективностью в реакции окисления циклогексана и C₆–C₁₀ парафиновых углеводородов пероксидом водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shul'pin G.B. Metal-catalysed Hydrocarbon oxidations // C. R. Chimie. 2003. V. 6. P. 163-178.
2. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation of C-H bonds by metal complexes // Chem. Rev. 1997. V. 97, N 8. P. 2879-2932.
3. Помогайло А.Д. Катализ гетерогенизированными металлополимерными комплексами: достижения и перспективы // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, №1. С. 67-114.

4. Селенова Б.С., Тумабаев Н.Ж., Молдабеков А.К., Токтабаева Ф.М., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Модифицированные полимером ферроцианидные катализаторы окисления циклогексана // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С. 72-78.

5. Сафаров Р.З., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Окисление циклогексана на полимермодифицированном ферроцианидном комплексе Mn, закрепленном на алюмосиликате // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. №3. С. 3-10.

6. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. 488 с.

7. Курманбаева И.А. Наноструктурные нанесенные на оксиды палладий-полимерные катализаторы для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов и хлорсодержащих производных диоксинов: Автореф. дис. канд. хим. наук. Алматы, 2003. 30 с.

8. Печениук С.И. Использование значения pH точки нулевого заряда для характеристики свойств оксогидроксидов // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. №6. С. 1029-1035.

Резюме

Алюмосиликат, мырыш, кремний және алюминий тоғыттарына бекітілген (II) марганецтің полимермодифицирленген ферроцианидті комплекстері алынған. Бұл комплекстер жұмсақ жағдайда n-октанды сутектің аса тотығымен тотықтырғанда каталиттік активтілікті көрсетеді. Реакция өнімдерінің шығуына және процесс селективтілігіне бейорганикалық тасымалдаушы табигатының әсері зерттелген.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского
МОН РК, г. Алматы

Поступила 02.03.06г.