

УДК 542.943.7;547.592.12

Р. З. САФАРОВ, Н. Ж. ТУМАБАЕВ, Б. С. СЕЛЕНОВА, А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА

ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ Fe НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНЕСЕННЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Mn (II) И Cu (II)

(Представлена академиком НАН РК Г. Д. Закумбаевой)

Синтезированы ферроцианидные комплексы марганца (II) и меди (II), закрепленные на поверхности аллюмосиликата марки Siral-40, модифицированной азотсодержащими полимерами (полидиметилдиаллиламмония хлорид, полигексаметиленгуанидин). Полученные полимерметаллические комплексы проявляют каталитическую активность при окислении циклогексана и n-алканов пероксидом водорода в мягких условиях. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что постепенное разрушение низкоспинового комплекса Fe(II), приводящее к накоплению в системе высокоспинового трехвалентного железа, не связанного с CN-группами оказывает значительное влияние на снижение каталитической активности

В природе в мягких условиях в присутствии энзимов, моно- и диоксигеназ, с высокой активностью и селективностью происходит окисление линейных углеводов, характеризующихся крайне низкой реакционной способностью. Наиболее подробно изучены ферменты метанмонооксигеназа и цитохром P-450. Их высокая активность и селективность подтолкнула исследователей к попытке создания ферментоподобных систем, получивших название биомиметические [1–3].

В биомиметическом окислении насыщенных углеводов значительные успехи были достигнуты при изучении синтетических металлопорфиринов, в частности производных железа или марганца. В этой области повышенный интерес вызывает и разработка относительно простых и легко доступных химических систем, эффективно работающих в обычных условиях [4–6]. К таким каталитическим системам можно отнести и полимерметаллические комплексы, имеющие отдаленные сходства с биокатализаторами.

При рассмотрении механизмов окислительных реакций в присутствии такого рода катализаторов, в том числе и природных ферментов, одним из наиболее важных этапов является переход металла из низкого окисленного состояния в более высокое [2, 6, 7]. Так, ион железа, входящий в состав фермента цитохром P-450 переходит из двухвалентного состояния в трех-, а затем и в четырехвалентное в процессе образования активного оксо-комплекса. После проведения реакции окисления алкана железо оксо-комплекса возвращается в трехвалентное состояние,

а затем восстанавливается в присутствии донора электронов, приобретая исходную валентность [2].

Исследование γ -спектров ферроцианидов дает возможность охарактеризовать природу железа внутри ферроцианидного аниона и влияние на нее поляризационных характеристик внешне-сферных катионов. Применение в аналитической химии эффекта Мессбауэра является удобным способом, когда требуется определить валентность мессбауэровских атомов, входящих в состав анализируемого вещества [8]. Изучение разработанных катализаторов таким методом позволило определить изменение состояния атомов железа, главным образом валентности, в ходе приготовления и при использовании их в реакции окисления циклогексана [9].

В данной работе приведены результаты исследования активности разработанных ранее [10–12] нанесенных Mn(Cu)-Fe-содержащих каталитических систем, модифицированных азотсодержащими полимерами, в процессах окисления алканов (циклогексана (ЦГ), n-октана) с применением мессбауэровской спектроскопии.

Экспериментальная часть

Методики приготовления катализаторов и проведения эксперимента соответствуют указанным ранее [10–12]. Для приготовления модифицированных катализаторов использовали водорастворимые полимеры с азотсодержащими функциональными группами (полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) и полигексаметиленгуанидин (ПГМГ)). Полученные полимер-металлические комплексы закрепляли на

алюмосиликате марки Siral-40 (Germany) с содержанием 40% SiO₂. Состав реакционной смеси анализировали методом ГЖХ. ГРС-анализ проводился на спектрометре СМ 2201 при 293К. Источником служил Со⁵⁷ в матрице хрома. Мессбауэровские спектры обрабатывались на ПК методом «наименьших квадратов».

Результаты и обсуждения

Исследование каталитической активности.

Приготовленные катализаторы применяли в реакциях окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода. Значительное повышение эффективности наблюдалось при модифицировании поверхности носителя азотсодержащими полиоснованиями и введении дополнительного переходного металла в качестве внешнесферного катиона (табл. 1).

Стабильность разработанных каталитических систем определялось многократным проведением процесса окисления циклогексана на одной и той же навеске катализатора (табл. 2). Значение ТОН (число каталитических циклов на 1 атом металла) на биметаллических катализаторах,

модифицированных ПГМГ, достигало 400–560 и снижалось более чем в два раза при использовании в качестве модификатора – ПДМДААХ.

Биметаллические Mn-Fe-содержащие, модифицированные ПГМГ и ПДМДААХ, системы также применялись в качестве катализаторов окисления н-октана, который характеризуется значительно меньшей реакционной способностью по сравнению с циклогексаном. Конверсия н-октана на Mn₂[Fe(CN)₆]-ПГМГ/Siral-40 достигает ~ 16%.

Стабилизирующее влияние ПГМГ объясняется наличием на поверхности Siral-40 среднетемпературных кислотных центров (по результатам анализа ТПД аммиака) [13], оказывающих деструктивное влияние на комплекс гексацианоферрата. Тогда как полимер, обладающий свойствами основания, частично нейтрализует поверхность алюмосиликата.

Более высокая активность биметаллических катализаторов по сравнению с монометаллическими объясняется тем, что образующиеся ферроцианиды марганца или меди не растворимы в воде, в отличие от K₄[Fe(CN)₆], что способствует повышению стабильности катализатора.

Таблица 1. Окисление циклогексана на исследованных катализаторах
(m_{кат} = 0,03 г, T = 40 °C, t_{реакции} = 4 ч, АН = 1,2 мл, ЦГ = 0,3 мл, Н₂О₂ (30%) = 0,9 мл)

№	Катализатор	Продукты реакции, %		Конверсия ЦГ, %	S _{кетон} , %	one/ol
		[C ₆ H ₁₁ O]	[C ₆ H ₁₁ OH]			
1	K ₄ [Fe(CN) ₆]/Siral-40	Следы	Следы	–	–	–
2	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]/Siral-40	6,5	1,6	8,1	80,2	4,1
3	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]/Siral-40	2,5	16,5	19,0	13,2	0,1
4	K ₄ [Fe(CN) ₆]-ПДМДААХ/Siral-40	17,1	10,2	27,3	62,6	1,7
5	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]-ПДМДААХ/Siral-40	27,7	5,9	33,6	82,4	4,7
6	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40	38,8	8,5	47,3	82,0	4,6
7	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40	4,6	42,3	47,0	10	0,1

Таблица 2. Окисление циклогексана пероксидом водорода на полимер-ферроцианидных катализаторах, закрепленных на поверхности алюмосиликата

(m_{кат} = 0,03 г, T = 40 °C, t_{реакции} = 4 ч, АН = 1,2 мл, ЦГ = 0,3 мл, Н₂О₂ (30%) = 0,9 мл)

№	Катализатор	Конверсия циклогексана, %			TON
		1 порция	3 порция	10 порция	
1	K ₄ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40	17,0	8,0	Следы	–
2	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40 (после окисления 10-и порций)	47,0	45,0	19,6	555
3	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40	47,3	24,0	11,2	408
4	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]-ПДМДААХ/Siral-40	33,2	9,3	2,9	165

Таким образом, было выявлено, что использование ПГМГ в качестве макролиганда также как и, введение в систему дополнительного переходного металла в качестве внешнесферного катиона позволяет в большей степени стабилизировать ферроцианидный комплекс на поверхности носителя, что приводит к значительному увеличению активности и стабильности катализатора.

Выдвинутые предположения были подтверждены с помощью мессбауэровской спектроскопии, так как данный метод позволяет обнаружить ионы трехвалентного железа, несвязанного с CN-группами, т.е., не входящего в координационную сферу и образующегося в результате разрушения комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

ГР-спектроскопический анализ.

В спектрах ядерного гамма-резонансного поглощения железистосинеродистых солей имеется синглетная линия, характеризующаяся малым изомерным сдвигом, относящаяся к низкоспиновому двухвалентному или трехвалентному железу, координированному с цианидными группами, т.е. ферро- и феррицианидным комплексам. Отсутствие в ГР-резонансных спектрах ферроцианидов квадрупольного расщепления свидетельствует о кубической или близкой к ней симметрии иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (рис. 1а). Дублетные составляющие ГР-спектра относятся к ионам высокоспинового трехвалентного железа, несвязанного с CN-группами [8].

С помощью данного метода изучали влияние полимера модификатора и внешнесферного катиона на мессбауэровские параметры синтезированных катализаторов.

Модификация катализатора полидиметилдиаллиламмония хлоридом не оказывает существенного влияния на устойчивость комплекса (рис. 1б,в), так как количество трехвалентного железа не связанного с CN-группами в данном случае, как и в отсутствие полимера одинаково (~36%) (табл. 3). Однако, степень разрушения комплекса значительно снижается при использовании в качестве модификатора полигексаметиленгуанидиния хлорида, характеризующегося более сильными основными свойствами за счет наличия в его структуре двух атомов азота, один из которых образует подобие иона аммония (рис. 1г). Проведение каталитического процесса окисления

циклогексана пероксидом водорода на нанесенных полимер-ферроцианидных катализаторах ведет к резкому снижению в Мессбауэровских спектрах относительного содержания синглетной ферроцианидной линии, характерной для $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (табл. 3).

Метод мессбауэровской спектроскопии позволил выявить причины более высокой каталитической активности биметаллических ферроцианидных комплексов. На мессбауэровские свойства ферроцианидного аниона оказывает влияние природа внешнесферного катиона, а в частности его ионный радиус. С увеличением радиуса происходит усиление поляризующего действия катионов внешней сферы на анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, что отчетливо сказывается на увеличении изомерного сдвига γ -резонансной полосы [8]. Согласно вышесказанному, замена катиона K^+ на катионы переходных металлов Mn^{2+} и Cu^{2+} приводит к изменению мессбауэровских характеристик исследуемых систем (табл. 4).

На основании проведенного исследования можно заключить, что ферроцианидный анион при попадании на поверхность алюмосиликата, не модифицированную полимером, в значительной степени разрушается с образованием высокоспиновых катионов трехвалентного железа, не связанных с CN-группами. Этот факт объясняется крекирующим действием поверхностных кислотных центров алюмосиликата. Модифицирование поверхности носителя ПГМГ частично нейтрализует поверхность алюмосиликата, оказывая стабилизирующее действие на ферроцианид-содержащую каталитическую систему, практически предотвращая разрушение комплексного аниона в процессе приготовления и значительно снижая степень его распада в ходе реакции окисления. Максимальная стабильность ферроцианидного аниона наблюдается для образцов биметаллических каталитических систем модифицированных ПГМГ. Так в процессе окисления ЦГ скорость деструкции $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ на катализаторах $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПГМГ/Siral-40 и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПГМГ/Siral-40 по меньшей мере в два раза ниже, чем на $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПДМДААХ/Siral-40. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами опытов по окислению предельных углеводов. Постепенное разрушение низкоспинового комплекса Fe(II), приводящее к накоплению в системе высокоспинового трехвалентного

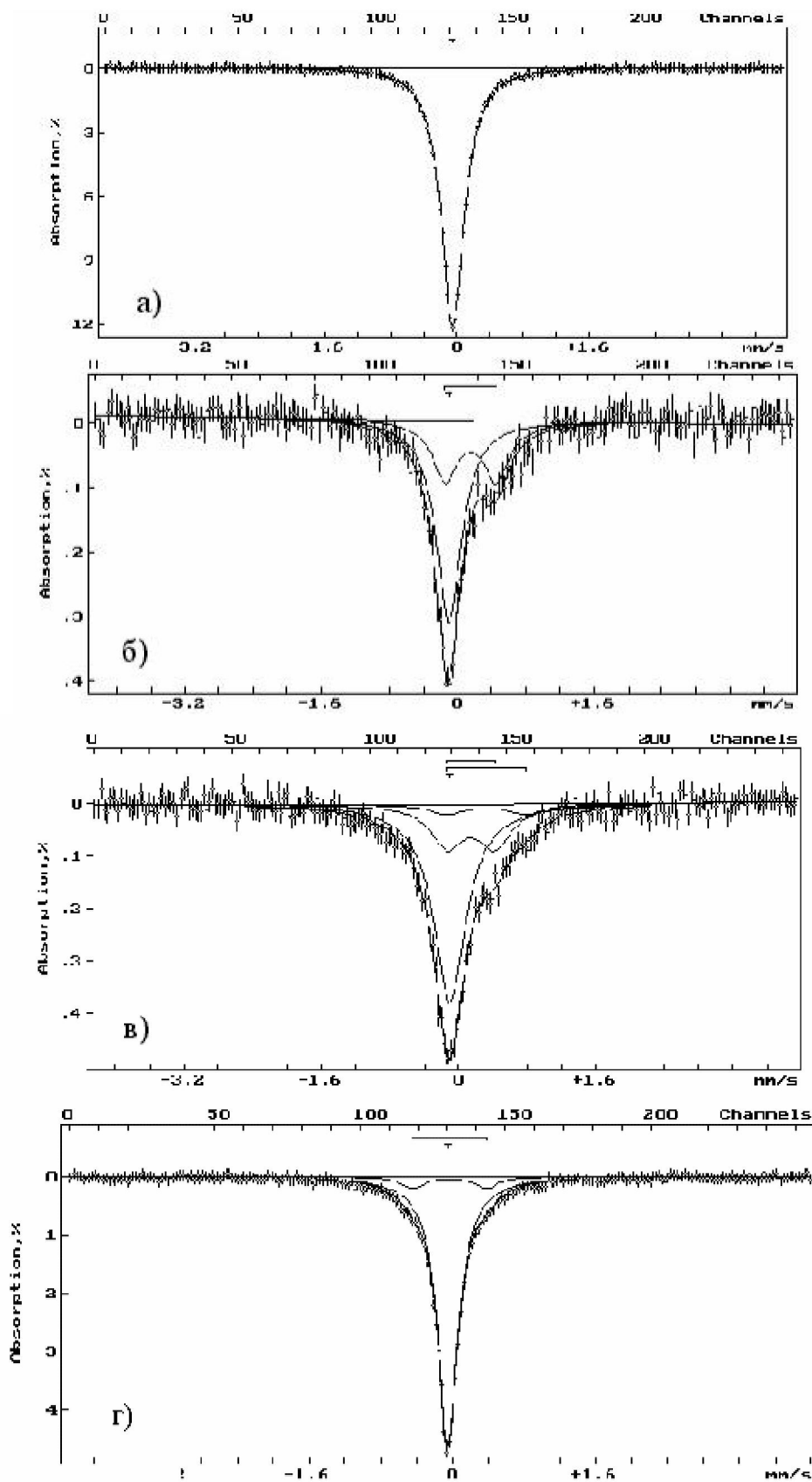


Рис. 1. Мессбауэровские спектры синтезированных каталитических систем: а) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$; б) $K_4[Fe(CN)_6]/Siral-40$; в) $K_4[Fe(CN)_6]$ -ИДМДААХ/Siral-40; г) $K_4[Fe(CN)_6]$ -ИПМГ/Siral-40

Таблица 3. Мессбауэровские параметры синтезированных монометаллических систем

Объект	Fe(II)		Fe ₂ ²⁺			Fe ₁ ³⁺			Fe ₂ ³⁺		
	низкоспиновое		высокоспиновое			высокоспиновое			высокоспиновое		
	IS, мм/с	S, %	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %
K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O исходный	- 0,05	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
K ₄ [Fe(CN) ₆]/Siral-40	- 0,06	64	–	–	–	0,16	0,61	36	–	–	–
K ₄ [Fe(CN) ₆]-ПДМДААХ/Siral-40	-0,06	66	–	–	–	0,15	0,57	27	0,33	0,92	7
K ₄ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40	-0,05	92	–	–	–	-0,03	0,83	8	–	–	–
K ₄ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40 после окисления 3-х порций ЦГ	-0,05	25	0,73	2,03	22	0,17	0,61	53	–	–	–

Таблица 4. Мессбауэровские параметры биметаллических Mn(Cu)-Fe-содержащих систем

Объект	Fe(II)		Fe ₁ ³⁺			Fe ₂ ³⁺			Fe ₃ ³⁺		
	IS, мм/с	S, %	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %
Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	- 0,09	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mn ₂ [Fe(CN) ₆]/Siral-40	- 0,09	95	0,25	1,07	5	–	–	–	–	–	–
Mn ₂ [Fe(CN) ₆]-ПДМДААХ/Siral-40 исходное состояние	- 0,09	93	0,22	1,10	7	–	–	–	–	–	–
Mn ₂ [Fe(CN) ₆]-ПДМДААХ/Siral-40 после 1 порции окисления ЦГ	- 0,11	52	0,21	1,10	10	0,16	0,54	38	–	–	–
Mn ₂ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40 исходное состояние	-0,11	92	0,26	0,63	8	–	–	–	–	–	–
Mn ₂ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40 после окисления 1 порции ЦГ	-0,11	74	0,20	0,65	26	–	–	–	–	–	–
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40 исходное состояние	-0,09	92	0,20	0,80	8	–	–	–	–	–	–
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]-ПГМГ/Siral-40 после окисления 3 порции ЦГ	-0,13	66	0,30	0,67	34	–	–	–	–	–	–

железа, не связанного с CN-группами, оказывает значительное влияние на снижение каталитической активности. Таким образом, главным каталитическим агентом исследованных систем является ион внутрисферного двухвалентного железа: [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻.

Выражаем благодарность за проведение и помощь в интерпретации ГРС-анализа зав. лабораторией физико-химических методов в. н. с., к. х. н. А. Р. Бродскому и н. с. В. И. Яскевич.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карасевич Е.И., Куликова В.С., Шилов А.Е., Штейнман А.А. Биомиметическое окисление алканов с участием комплексов металлов // Успехи химии. 1998. Т. 67, №4. С. 376-398.
2. Moro-oka Y., Akita M. Bio-inorganic approach to hydrocarbon oxidation // Catalysis Today. 1998. V. 41. P. 327-338.
3. Groves J.T., Nemo T.E., Meyers R.S. Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphyrin Complexes. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101, N4. P. 1032-1040.
4. Ведерников Н. Новые реакции алканов с участием комплексов переходных металлов // Соросовский образовательный журнал. 1998. №8. С. 42-49.
5. Карасевич Е.И., Карасевич Ю.К. Окисление циклоалканов пероксидом водорода в биомиметической железо-порфириновой системе // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43, №1. С. 23-33.
6. Shul'pin G.B. Metal-catalysed hydrocarbon oxidations // C. R. Chimie. 2003. V. 6. P. 163-178.

7. Guo C.-C., Chu M.-F., Liu Q., Liu Y., Guo D.-C., Liu X.-Q. Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 246. P. 303-309.

8. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.

9. Бродский А.Р., Шлыгина И.А., Чаньшиева И.С., Григорьева В.П., Яскевич В.И., Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Тумабаев Н.Ж., Селенова Б.С. Синтез и механизм взаимодействия компонентов полимерных каталитических систем на основе ферроцианидных комплексов, закрепленных на минеральных носителях // *Известия НАН РК. Сер. хим.* 2005. №1. С. 24-34.

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

11. Сафаров Р.З., Селенова Б.С., Жармагамбетова А.К. Окисление алканов ряда C₆-C₁₁ пероксидом водорода в присутствии гетерогенизированных полимер-ферроцианидных комплексов Mn // *Известия НАН РК. Сер. хим.* 2006. №3. С. 64-67

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

13. Жармагамбетова А.К., Селенова Б.С., Сафаров Р.З., Шановалов А.А. Влияние кислотно-основных характерис-

тик поверхности некоторых носителей на каталитические свойства полимер-ферроцианидного комплекса Mn(II) // *Известия НАН РК. Сер. хим.* 2006. №4. С. 21-24.

Резюме

Құрамында азоты бар полимерлермен модифицирленген, Siral-40 маркалы алюмосиликат бетінде бекітілген (II) мыс және (II) марганецтің ферроцианидті комплекстері синтезделді. Алынған полимерметалды комплекстер жұмсақ жағдайда сутектің асқын тотығының қатысында *n*-алкандарды және циклогександы тотықтыру кезінде каталитикалық белсенділікті көрсетеді. Мессбауэр спектроскопия әдісі CN-топтарымен байланыспаған, жоғарыспинді үшвалентті темірдің жиналуына әкеліп соғатын Fe(II) төменспинді комплекстің біртіндеп ыдырауы каталитикалық белсенділіктің төмендеуіне әсер ететінін көрсетеді.

Summary

Ferrocyanides Mn(II) and Cu(II) supported on polymer-modified surface of aluminosilicate have been synthesized. Obtained polymermetallic complexes showed catalytic activity in oxidation of cyclohexane and some *n*-alkanes with hydrogen peroxide in ambient conditions. Destruction of lowspin Fe(II) complex leading to accumulation of highspin trivalent iron significantly influences on catalytic activity decrease have been showed by Mossbauer spectroscopy.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В.Сокольского

Поступила 2.02.07г.