

*Б.С. СЕЛЕНОВА*

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ $\text{H}_2\text{O}_2$ , В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Исследовано каталитическое разложение пероксида водорода в среде ацетонитрила в присутствии нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов различных металлов. Показано, что на глубину разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  влияет природа внешнесферного катиона полимер-ферроцианидных комплексов и содержание ионов железа в каталитической системе.

Для крупномасштабных окислительных процессов органического и нефтехимического синтеза экологически рентабельным окислителем кроме кислорода воздуха является пероксид водорода. Поэтому скорость и полнота разложения пероксида водорода является необходимым условием проведения процесса окисления.

Известно, что комплексы многих переходных металлов (железа, меди, марганца, хрома и

т.д.) катализируют реакцию распада пероксида водорода в водных средах [1-3]. В живой природе существует множество ферментов катализирующие разложение перекиси водорода. Этот процесс позволяет в одну стадию ввести кислородную функцию почти в любое соединение и целенаправленно получать вещества определенного состава [4]. Энзимы активирующие  $\text{H}_2\text{O}_2$  при протекании биологических окислительно-

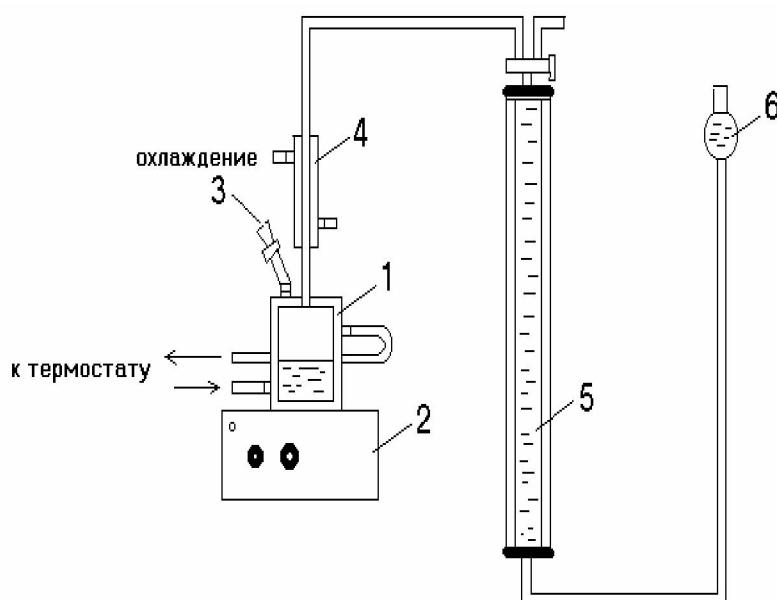


Рис. 1. Установка для разложения пероксида водорода; 1 – термостатированный реактор, 2 – магнитная мешалка, 3 – дозатор окислителя, 4 – холодильник, 5 – измерительная бюретка, 6 – уравнительная «группа»

восстановительных процессов называют катализами.

В настоящее время среди катализаторов, перспективных в реакциях окисления насыщенных углеводородов пероксидом водорода, важное место занимают полимер-металлические комплексы [5-7]. Они имеют много общих черт с ферментативным катализом, так как протекают при низких температурах, обладают высокой селективностью.

Задача данного исследования – изучение каталазной активности нанесенных полимер-металлических комплексов с целью выяснения глубины разложения  $H_2O_2$ . Поскольку, для окисления органических субстратов пероксидом водорода – донором активного кислорода требуется, чтобы степень распада окислителя была не ниже 45% [8].

### Экспериментальная часть

Нанесенные полимер-металлические комплексы состава  $Me_n[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/носитель, где  $Me$  –  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ; ПГМГ – полигексаметиленгуанидин; носитель – оксид алюминия или алюмосиликат (марки Siral-40) готовили по методике [5].

Каталазную активность полученных комплексов изучали в реакциях разложения 30% пероксида водорода волюметрическим методом

(рисунок 1) по выделению кислорода. Навеску катализатора (0,03г) в 1,2 мл ацетонитрила помещали в стеклянный термостатированный сосуд, соединенный с волюметрической установкой и системой непрерывного дозирования пероксида водорода. В проведенных исследованиях подача пероксида водорода проводилась двумя способами: а) порциями через определенное время с помощью дозатора б) одномоментным введением всего расчетного количества. Затем измерялся объем выделившегося кислорода. Опыты проводили при температуре 313К, в среде ацетонитрила.

### Результаты и их обсуждение

Теоретическое количество кислорода, образующегося при полном разложении пероксида водорода, составляет 97,8 мл.



Изучение каталазной активности полимер-ферроцианидных комплексов различных металлов нанесенных на оксид алюминия (рисунок 2) в реакции распада пероксида водорода показало, что на скорость процесса влияет природа внешнесферного катиона. Так, наибольшей активностью обладает нанесенный полимерный комплекс ферроцианида меди, скорость выделения

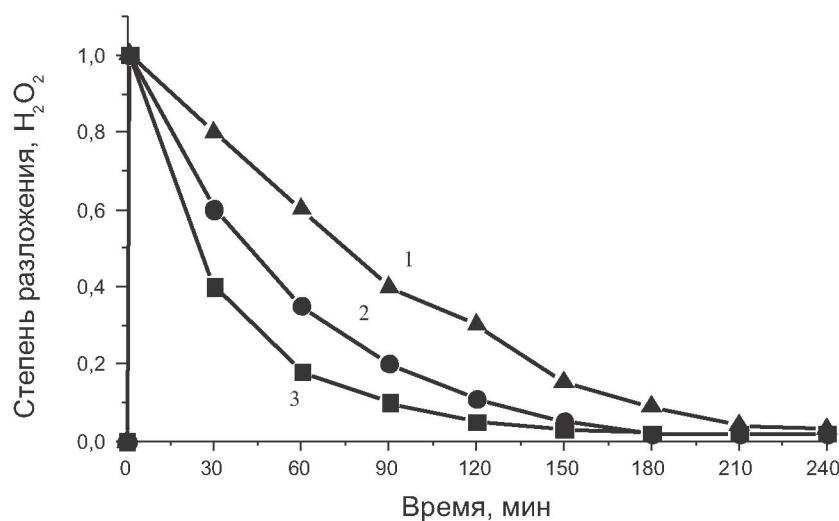


Рис. 2. Кинетические кривые разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии нанесенных на оксид алюминия полимер-ферроцианидных комплексов: 1-Cu(II); 2-Fe(III); 3-K(I)

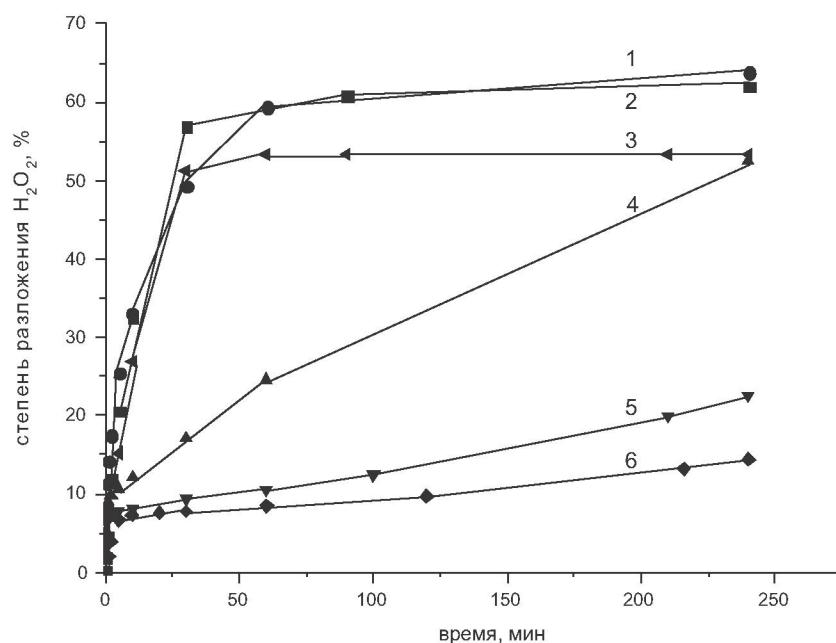


Рис. 3. Кинетические кривые разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии ферроцианидных комплексов марганца: 1 –  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 2 –  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{ПГМГ}$ ; 3 –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 4 –  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{ПГМГ/Siral-40}$ ; 5 –  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Siral-40}$ ; 6 –  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

молекулярного кислорода  $\text{W}(\text{O}_2)$  составляет 0,86 мл/мин. При этом полное разложение пероксида на всех катализаторах достигается за 4 часа.

Изучение каталитического действия марганцевых катализаторов:  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{ПГМГ}$ ,  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{ПГМГ/Siral-40}$  в данной реакции показывает (Рис.3), что при постоянном внешнесферном катионе -  $\text{Mn}^{2+}$  - степень разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  остается одинаковой как для  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , так и для ферроцианида

$\text{Mn}$ , модифицированного полимером. Скорость процесса на ненанесенных комплексах высока, 60%  $\text{H}_2\text{O}_2$  разлагается в течение первых 30 мин., а затем накопление кислорода прекращается. При использовании систем, закрепленных на алюмосиликате, скорость реакции несколько снижается, выход газообразного  $\text{O}_2$  на  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{P/Siral-40}$  достигает 50% за 4 часа. В отсутствие макролиганда каталазная активность падает, что, по-видимому, связано с быстрой деструкцией

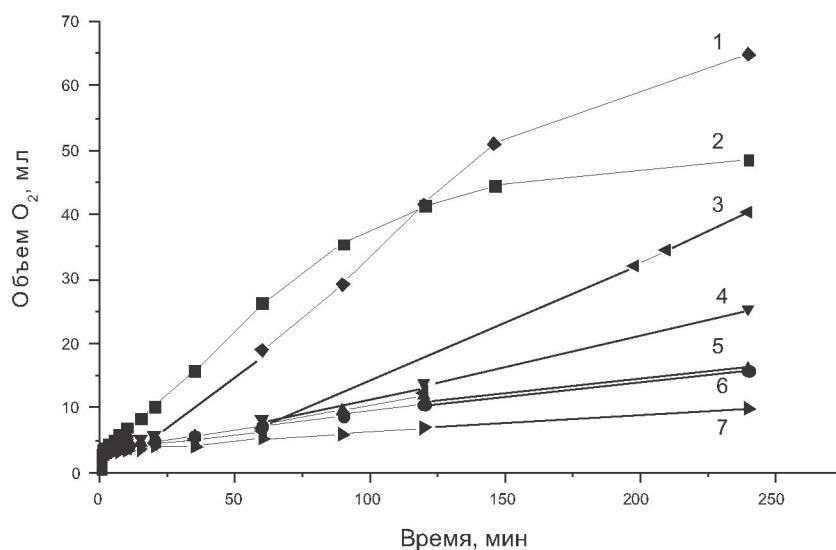


Рис. 4. Разложение пероксида водорода на моно- и биметаллических 10% Mn-Fe-содержащих полимер-модифицированных катализаторах с различным соотношением Mn:Fe; 1 – (1 : 2); 2 – (1 : 3); 3 – (Fe); 4 – (2 : 1); 5 – (3 : 1); 6 – (1 : 1); 7 – (Mn)

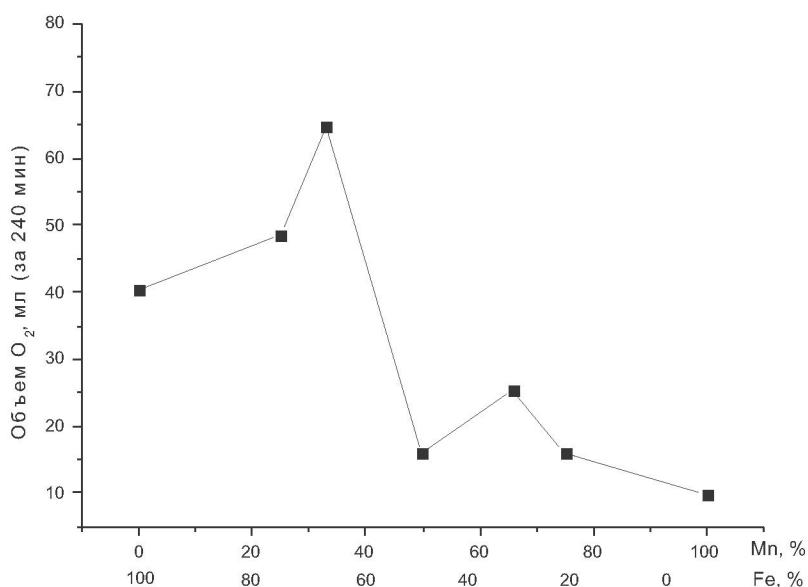


Рис. 5. Скорость выделения кислорода на полимерных нанесенных катализаторах с различным содержанием переходных металлов

катализатора. Таким образом, модификация полимером позволяет стабилизировать комплекс гексацианоферрата марганца на поверхности носителя.

Для анализа влияния количественного содержания ионов железа и марганца в биметаллическом катализаторе были приготовлены и протестированы биметаллические катализаторы, содержащие 10 % активной фазы с различным соотношением металлов, и монометаллические, содержащие 10 % Mn либо 10 % Fe. На рисунке 4 представлены кинетические кривые разложения

пероксида водорода.

Достаточная эффективность реакции достигается на биметаллических системах с большим содержанием железа. Возрастание скорости распада H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> связывается с влиянием синергического эффекта, который начинает проявляться при формировании на поверхности алюмосиликата стабильного комплекса ферроцианида марганца (рисунок 5). На монометаллических катализаторах, при равном соотношении металлов, а также в случаях с большим содержанием марганца глубина разложения окислителя не достигает 45%.

Таким образом, результаты экспериментов показывают возможность использования комплексного аниона двухвалентного железа в реакции разложения пероксида водорода. При этом замена внешнесферного катиона калия на ионы переходных металлов и модификациирования их полимером приводит к увеличению каталитической активности этих комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Огородникова О.Л., Пармон В.Н. Роль пероксокомплексов при каталитическом разложении  $H_2O_2$  в присутствии гидроксидов Cu (II) // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 366-373.
2. Karla Blau, O.Kovacs, Gerlinde Lauterbach, M.makhoul, W. Pritzkow. Chromium (III) Compounds as Catalysts for Hydrocarbon Oxidation and Hydroperoxide Decomposition //Journal f.prakt. Chemie. -1989. Band 331, heft 5, S.771-777.
3. Сычев А.Я., Исак В.Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации  $O_2$ ,  $H_2O_2$  и окисления органических субстратов. // Успехи химии. -1995. -Т.64, №12.- С.1183-1208.
4. Химия биологически активных природных соединений. Под. ред. Преображенский Н.А., Евстигнеева Р.П. – М.: Химия, 1976. – 455 с.
5. Курманбаева И.А. Наноструктурные нанесенные на оксиды палладий-полимерные катализаторы для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов и хлорсодержащих производных диоксинов: автореф. ...канд. хим. наук: Алматы, 2003. – 30 с.

6. Помогайло А.Д. Катализ гетерогенизированными металлополимерными комплексами: достижения и перспективы //Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45, № 1. – С. 67-114.

7. Sherrington D.C. Polymer-supported metal complex oxidation catalysts //Pure and Appl. Chem. – 1988. - Vol. 60, № 3. - P. 401-414.

8. Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R., Pereira R., da Cruz R.S., Guerreiro M.C., Mandelli D., Spinace E.V., Pires E.L. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge //Applied Catalysis A: General. – 2001. - Vol. 211. - P. 1-17.

#### Резюме

Тасымалдағышқа отырғызылған әртүрлі металдардың полимер-ферроцианды комплекстері катысында сүтек асқын тотығының ацетонитрилде каталитикалық ыдырауы зерттелген.  $H_2O_2$ -нің ыдырау тереңдігіне полимер-ферроцианды комплекстерінің сыртқысфералық катиондарының табигаты мен каталитикалық жүйедегі темір иондарының мөлшері әсер ететінің көрсетілген.

#### Summary

Catalytic decomposition of hydrogen peroxide in acetonitrile on the supported polymer-ferrocyanide complexes of various metals has been studied. It is shown that the conversion degree of  $H_2O_2$  decomposition depends on the nature of the outer-sphere metal cation of polymer-ferrocyanide complexes and the content of iron ions in the catalytic system.

АО «Институт органического катализа и  
электрохимии имени Д.В.Сокольского»,  
г.Алматы

Поступила 15.06.10 г.