

УДК 542.943.7;547.592.12

*Ж.К. ШОМАНОВА*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖЕЛЕЗА СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ. СООБЩЕНИЕ 1**

Методом мессбауэровской спектроскопии изучены модифицированные серусодержащими лигандами комплексы железа. Комплексы железа (II) с дитиолами представляют собой высокоспиновые комплексы октаэдрической симметрии.

Синтез металлокомплексных соединений в твердой фазе определенного состава и строения с целью получения высокоселективных сорбентов и катализаторов является одной из приоритетных направлений в химии углеводородного сырья. Изучение мессбауровских и ЭПР спектров для выявления механизма взаимодействия и

электронного строения исследуемых соединений представляет особую актуальность.

Полимерметаллические катализаторы являются одной из наиболее востребованных катализических систем в течение многих десятилетий и широко используются в нефтепереработке, нефтехимии.

В результате модификации изменяется как строение органической матрицы, так и состав функциональных групп, что позволяет получать катализитические системы для процессов переработки углеводородного сырья. Кроме того, при фиксации лиганд, благодаря геометрическим особенностям его закрепления на поверхности твердофазной матрицы, может изменять физико-химические свойства всей катализитической системы.

В качестве модификаторов поверхности матрицы значительный интерес представляют органические лиганды, которые характеризуются полидентатностью, высокой гибкостью молекулы в координации с металлами, значительной скоростью комплексообразования, ярко выраженными металлохромными свойствами. Благодаря наличию в структуре полимеров поверхностно-активных групп, а в составе лиганда различных заместителей, становится возможным осуществлять закрепление реагентов путем физических и химических превращений.

В то же время использование упрощенных катализитических систем, упрощенной структурой и доступных в плане синтеза, позволяет с высокой экономической эффективностью получать дорогостоящие спирты, альдегиды и кетоны на основе дешевого и доступного углеводородного сырья.

В этой области исследования высокую практическую и научную ценность представляют катализитические системы на основе полимерных комплексов металлов переменной валентности (например Fe, Co, Ni).

Лимитирующей стадией механизма катализитического процесса является окислительно-восстановительный процесс на таких металлах переменной валентности как железо. Поэтому выявление валентных переходов металлов, использованных в качестве активных центров, позволяет глубже изучить механизм катализитической реакции, протекающей в исследуемой системе.

Для осуществления переноса электрона реагенты должны находиться в близких по энергии состояниях. Окислительно-восстановительные пары должны структурно подстроиться друг к другу, тогда перенос становиться возможным. Подбирая компоненты, можно «удлинить» расстояние на которое переносится электрон от восстановителя к окислителю. При согласованном перемещении частиц может происходить пере-

нос энергии электрона на большие расстояния по волновому механизму. В качестве «коридора» может быть гидратированная цепочка и другие. Высока вероятность переноса электрона. Это открывает большие возможности в области управления составом и свойствами полимерметаллических комплексов. В окислительно-восстановительных катализитических процессах они играют роль своеобразного «черного ящика» наполненного электронами и протонами. В зависимости от обстоятельств он может или отдавать их другим компонентам или пополнять свои «запасы». Обратимость реакций с их участием позволяет многократно участвовать в циклических процессах. Электроны переходят от одного металлического центра к другому. Электроны осциллируют между ними. Молекула комплекса остается несимметричной и может принимать участие в окислительно-восстановительных процессах. Исследования по реакциям переноса электрона в комплексах переходных металлов привели к более глубокому пониманию химических процессов в ферментативном катализе и, процессах, происходящих на уровне экологических систем.

В мессбауэровских спектрах содержится информация о различных типах сверхтонких взаимодействий, которая может быть использована для целей физико-химической диагностики. Появление изомерного сдвига  $\delta$ , проявляющегося, как и температурный сдвиг, в виде смещения центра тяжести спектра от нулевой скорости, обусловлено электростатическим взаимодействием ядра с окружающими электронами. Энергия этого взаимодействия различна для двух ядерных изомеров (основного и возбужденного состояний, между которыми происходит  $\gamma$ -переход). Появление изомерного сдвига в виде смещения центра тяжести спектра обусловлено электростатическим взаимодействием ядра с окружающими электронами. Пара значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления позволяют охарактеризовать область спектрально-го проявления железа в различных степенях окисления относительно эталонного поглощения б-Fe [1-3].

Мессбауэровская спектроскопия позволяет:

- идентифицировать железосодержащие соединения как в индивидуальном виде, так и находящихся в виде смесей в объеме и на поверхности образца;

- установить степень окисления элемента (железа) в исследуемом соединении, наличие или отсутствие магнитной упорядоченности;

- идентификация продуктов коррозии – оксидов-, гидроксидов-, карбонатов, сульфидов, сульфатов железа и т.д., причем как между этими классами соединений, так и внутри них.

Режимы работы спектрометра: на просвет, отражение ( $\gamma$ -лучи), отражение (конверсионные электроны).

Использование метода основано на возможностях, связанных с определением электронной структуры исследуемых соединений.

Метод высокоэффективен при идентификации соединений как в индивидуальном виде, так и находящихся в виде смесей; установлении валентности (степени окисления) элемента в исследуемом соединении, его спинового состояния, координационного числа, степени ковалентности химических связей, позволяет исследовать формирование ближнего и дальнего порядков в процессах кластеро- и кристаллообразования.

В данной работе описаны результаты, полученные с применением метода мессбауэровской спектроскопии для изучения Fe-содержащих каталитических систем, модифицированных тиоловыми лигандами, проявляющими активность в процессах переработки углеводородного сырья.

Ионы металлов, выполняют следующие функции: 1) они являются электрофильной группой активного центра и облегчают взаимодействие с отрицательно заряженными участками молекул субстрата, 2) ион металла формирует каталитически активную конформацию структуры молекулы, 3) в ряде случаев ионы железа могут находиться в переменных степенях окисления, участвует в транспорте электронов (многоядерные комплексы).

Большое разнообразие полимерметаллических комплексов получено благодаря использованию органических лигандов, содержащих несколько донорных групп. Исследование реакций переноса электрона между центральными атомами различных металлов. Систематические исследования кинетики и механизма окислительно–восстановительных реакций привели Г. Таубе к заключению, что перенос электрона между двумя комплексами происходит через образующийся лигандный мостик. Обмен электроном происходит через образование промежуточного мостикового комплекса:

Бионеорганические комплексы ионов металлов с органическими лигандами называют биокластерами (комплексы ионов металлов с макроциклическими соединениями). Внутри биокластера полость. В нее входит металл, который взаимодействует донорными атомами связывающих групп: OH—, SH—, COO—, -NH<sub>2</sub>, белков, аминокислот. Перенос электрона происходит через хлоридный мостиковый лиганд. Процесс заканчивается образованием комплексов. Условием их образования является такое расположение донорных групп в лиганде, которое не позволяет замыкаться хелатным циклам. Нередки случаи, когда лиганд имеет возможность замыкать хелатный цикл и одновременно выступать в роли мостикового, таковым является 2,3-димеркартопропансульфонат натрия. Действующим началом переноса электрона являются переходные металлы, в нашем случае железо, которое проявляет несколько устойчивых состояний окисления, т.е. проявляет переменную степень окисления. Это придает ему идеальные свойства переносчика электронов.

Комплексные соединения с участием тиоловых лигандов обладают многими специфическими свойствами и занимают особое место в катализе. При синтезе подобных комплексов образуется большое число различающихся по составу и строению соединений, что позволяет повысить селективность каталитических реакций, использовать их в окислительно–восстановительных процессах, в технологии разделения смесей различных элементов. Сведения о строении, реакционной способности комплексов важны для изучения кинетики многих каталитических процессов, идущих в их присутствии.

### Резюме

Құрамында құқырт атомдары бар лигандалармен түрлендірленген темір комплекстері мессбауэр әдісімен зерттелді. Fe(II) 2,3-димеркартопропансульфонатпен жоғарыспинді үшвалентті және еківалентті темірдің октаэдрлі симметриялы комплекстері көрсетілді.

### Summary

By method of Mossbauer spectroscopy modified iron complexes with thiol ligands are studied. Complexes of iron (II) with dithiols represent the high spin complexes of octahedral symmetry.

Павлодарский государственный  
педагогический институт

Поступила 17.09.2010 г.