

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ ДЛЯ АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

Тлепиева Г., Нурмаганбетова Г.

*Полимерлік матрицаға (ПЭИ) бекітілген марганец комплексі қатысында күкірттің қос тотығын оттектен тотықтыру процесі қарастырылған.*

*Процесс барысындағы марганец комплекстерінің аралық құрамы, олардың процесс барысында түзілуі анықталған.*

*Полимерге бекітілген катализаторлар қатысында анықталған күкірттің қос тотығын оттектен тотықтырудың ішкі сфералық механизмі ұсынылған.*

*By investigated and quantitatively is described of oxidation of sulfur dioxide by oxygen in presence of fixed on polimer matrix (PEI) complexes manganese (II).*

*Structures of intermediate complexes of manganese(II), of formation in conditions of process and rate constant of redox-transformation on products of reaction in a limiting stage are determined.*

*The circuit inner-sphere of the mechanism oxidation of sulfur dioxide by oxygen in the presence of investigated immobilised of catalysts, including formation and in a limiting stage redox-transformation of an intermediate complex is offered.*

Дешевым окислителем для многих процессов окисления на производстве является газообразный кислород. Однако, вследствие затрудненного процесса активации кислорода, реакции окисления идет с крайне низкими скоростями. Поэтому подбор катализаторов, позволяющих резко увеличить скорости окисления является наиболее важным в настоящее время.

Широко известным фактом является участие природных комплексов переходных металлов с азотсодержащими макролигандами в активации кислорода. К ним относятся металлопротеины (миоглобин, гемоглобин), порфирины металлов (кобальта, ванадия, никеля, железа), медьсодержащий переносчик кислорода - гемоцианин и другие. Активность природных иммобилизованных комплексов на 6-8 порядков превышает активность известных катализаторов восстановления кислорода гидридом серы. Попытки моделирования природных соединений на базе оснований Шиффа показали, что основные структурные и энергетические характеристики синтетических переносчиков кислорода зависят как от состава органической матрицы, так и от природы закрепленного на ней переходного металла.

Многие координационные соединения переходных металлов, в которых находятся в низких степенях окисления, способны обратимо связывать молекулярный кислород, вследствие чего их относят к синтетическим переносчикам O<sub>2</sub>.

Координированный кислород во многих соединениях находится в активированном состоянии, что позволяет использовать их для осуществления различных окислительно-восстановительных процессов, в которых комплексы переходных металлов служат катализаторами. Координация молекулы кислорода комплексами переходных металлов

является одним из наиболее эффективных способов активации этого наиболее распространенного и дешевого окислителя.

Активация  $O_2$  происходит и при координации с ионом металла. В данном случае изменяется заселенность и состав орбиталей  $O_2$  и это приводит к равносильно электронному возбуждению. Такое возбуждение происходит без затраты энергии извне. Вследствие координации происходит активация молекул, т.е. ее подготовка к последующему взаимодействию с субстратами.

Одним из уникальных свойств комплексных соединений марганца является возможность существования их в очень широком диапазоне степеней окисления - от +1 до +7. Однако наиболее перспективными для гомогенного жидкофазного катализа являются соединения марганца, в которых его степень окисления может изменяться от +2 до +3 и +4.

Вследствие активации  $O_2$  в координационной сфере комплекса происходит окисление центрального иона металла с образованием соединений  $Mn(II)$ , а в некоторых случаях  $Mn(IV)$ . Согласно литературным данным, такие процессы реализуются в водных растворах, в основном в щелочных средах.

Порфирины марганца в живых организмах могут быть активаторами, транспортировщиками и хранителями молекулярного кислорода, поэтому взаимодействие между последним и металлопорфиринами изучалось во многих работах, особенно в последнее время.

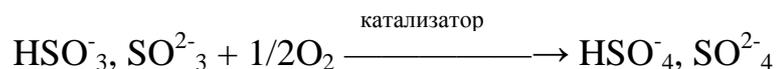
Порфириновые комплексы марганца, активируя кислород, катализируют также окисление различных олефинов до соответствующих кетонов, спиртов, эпоксидов и продуктов аллильного типа. При этом процесс получения продуктов аллильного типа осуществляется по механизму радикального автоокисления и может быть прекращен при добавлении соответствующих ингибиторов радикалов. Механизм же образования насыщенных кетонов и спиртов не совсем ясен.

Эффективность окисления кислородом органических субстратов в присутствии порфириновых комплексов  $Mn(II)$  зависят от природы восстановителя и растворителя. Введение в систему ингибиторов радикалов часто не влияет на каталитический процесс. Во многих случаях наблюдается высокая селективность. Все это дает основание полагать, что по своим функциональным свойствам данные системы близки к моделям монооксигеназ, а следовательно, по аналогии с ферментами, механизм внедрения кислорода скорее всего нерадикальный или скрыторадикальный.

Наряду с окислением органических субстратов молекулярным кислородом по нерадикальным или скрыторадикальным механизмам (модели функционирования монооксигеназ) наблюдаются случаи, когда соответствующий процесс протекает и по радикальному механизму.

Порфирины  $Mn(II)$  в растворе очень неустойчивы (из-за низкого окислительного потенциала) и в присутствии кислорода быстро окисляются до порфиринов  $Mn(III)$ .

Нами изучено реакция окисления диоксида серы кислородом в присутствии комплексов марганца (II), закрепленных на полимерную матрицу (полиэтиленимин). В качестве источника  $\text{SO}_2$  взято сульфит натрия.



Вышеуказанной реакции посвящено большое число работ, основные из них проанализированы в начале данной статьи [1-4]. Показано, что механизм и кинетика ее еще не полностью выяснены. Причина тому - катализ переходными металлами, максимум активности которых проявляется при разных рН.

Для проведения процесса мы использовали кинетический и потенциометрический методы для выяснения механизма процесса для снятия диффузионных эффектов реакцию проводили при интенсивном перемешивании в термостатированном реакторе, снабженном потенциометрическим устройством, состоящим из платинового и каломельного полуэлементов.

Нами обнаружено, что азотсодержащие полимеры - полиамиды, полиимиды, полиэтиленимин являются удобной матрицей для закрепления переходных металлов.

Полученные иммобилизованные катализаторы проявляют высокую активность и стабильность в реакциях низкотемпературного окисления  $\text{SO}_2$ .

Полиэтиленимин обладает высокой координационной способностью. По сравнению с другими азотсодержащими лигандами ПЭИ характеризуется меньшими стерическими затруднениями, однако включение донорного центра в гетероцепь приводит к некоторым особенностям. Теоретическая координационная емкость ПЭИ очень высока и зависит от природы переходного металла и условий проведения реакции /5,6/.

Процесс комплексообразования переходных металлов с ПЭИ протекает ступенчато с последовательным формированием комплексов и происходит за счет донорных атомов различных цепей ПЭИ.

Изучение процесса окисления  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в мягких условиях важно, потому что они могут быть использованы для разработки методов очистки отходящих газов металлургических и других производств от сильно токсичного компонента - диоксида серы, поскольку согласно диаграммы распределения оксидных соединений серы /7/, в изученных условиях (при рН > 7,5),  $\text{SO}_2$  находится в виде  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Ранее было показано, что полиэтилениминовые комплексы меди (II) являются активными катализаторами окисления диоксида серы кислородом.

Авторы /8/ предположили, что схема механизма окисления  $\text{SO}_2$  кислородом включает в равновесных стадиях образование, а в лимитирующей - редокс-распад промежуточного комплекса  $(\text{SO}_3)\text{-X-Cu}(\text{O}_2)\text{ПЭИ}$ .

Мы обнаружили, что полиэтилениминовые комплексы марганца также активны в процессе окисления  $\text{SO}_3^{2-}$  кислородом.

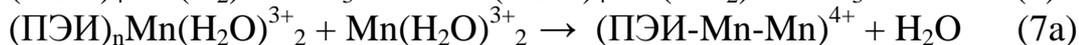
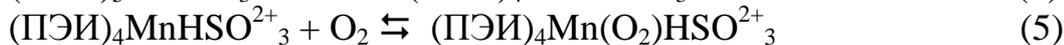
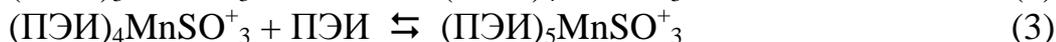
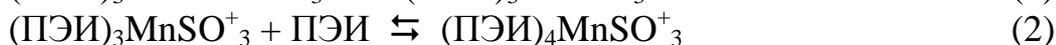
Исследования показали, что во всех изученных условиях при pH в интервале 7-8 стехиометрическое соотношение  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} / Q_{\text{O}_2} = 2$ , единственным продуктом окисления сульфит-иона является сульфат-ион. Все это указывает на протекание реакции:



Данная реакция, несмотря на термодинамическую возможность, протекает с крайне маленькими скоростями, а в присутствии комплексов Mn(II) в качестве катализатора не имеет запретов по симметрии и значительно ускоряется. В зависимости от природы лиганда, условий проведения реакции в лимитирующем акте участвует моноядерный, либо биядерный комплекс марганца. Соединений, в то время как для соединений кобальта во всей изученной области концентраций компонентов действуют биядерные комплексы.

Обнаруженные свойства характерны как для мономерных комплексов, так и полимерных (ПЭИ). Активность закрепленных на полимерную матрицу соединений марганца по крайней мере на 2 порядка выше мономерных аналогов.

Таким образом, нами изучен процесс окисления сульфита натрия, позволяющая предложить следующую схему механизма в системе MnX-ПЭИ-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>:



или



По стадиям (1) - (6) происходит формирование активного промежуточного комплекса  $(\text{ПЭИ})_4\text{Mn}(\text{O}_2)\text{HSO}_3^{2+}$ , который в лимитирующей стадии (8) подвергается редокс-распаду с выделением продукта реакции H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и полиэтилениминового комплекса марганца. По стадии (7 а, 7 б) идет образование димера марганца, имеющее место при  $C_{\text{MnSO}_4} > 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

### Литература:

- 1.Хорунжий Б.И., Мотько С.М. Каталитическое окисление диоксида серы в растворах //Прикладная химия. -1985. -Т.58. -С.237-242.
2. Гиллепси Г. Геометрия молекул.-М.:Мир,1985.-278 с.
- 3.Гродзовский М.К. Механизм каталитического окисления SO<sub>2</sub> в растворе // Физическая химия. -1985. -Т.6, № 7. -С.478-480.

4. Володько А.А., Ревина В. Механизм каталитического окисления  $\text{SO}_2$  кислородом в присутствии порфиринов переходных металлов -  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Mn(III)}$ //Кин.и катализ. -1991. -Т.32, № 6. -С.1362-1369.
5. Давыдова С.Л. Ионы металлов в биологических системах. -М., 1992. - 168 с.
6. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин. -М.: Наука, 1991.-200 с.
7. Розенкнор З.П. Извлечение двуокиси серы из газов. - М.: Госхимиздат, 1992.-175 с.
8. Жубанов К.А., Емельянова В.С., Муканова Р.Ж., Шакиева Т.В. Окисление диоксида серы кислородом в присутствии иммобилизованных катализаторов // Поиск. -1997. -№ 3. -С.11-13.