МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ

Мамедова Шафа Агаевна

к.х.н., ст. преподаватель кафедры

«Аналитическая и органическая химия»

Азербайджанского Государственного Педагогического Университета

г.Баку

METAL COMPLEX CATALYSIS

Mamedova Shafa Agaevna

Ph.D., Art. Lecturer at the Department

of Analytical and Organic Chemistry

Azerbaijan State Pedagogical University,

Baku

Аннотация. Рассмотрены в качестве катализаторов комплексы переходных металлов с хиральными лигандами. Среди металлосодержащих органических комплексов, обладающих полупроводниковыми свойствами, особое место в электрокаталитических исследованиях занимают соединения ряда порфина. Рассмотрены свойства порфиринового макроцикла, их роль в катализе, влияние природы металла на каталитических свойства комплекса.

Abstract. Complexes of transition metals with chiral ligands are considered as catalysts. Among metal-containing organic complexes with semiconducting properties, compounds of the porphin series occupy a special place in electrocatalytic studies. The properties of the porphyrin macrocycle, their role in catalysis, and the influence of the nature of the metal on the catalytic properties of the complex are considered.

Ключевые слова: катализ, металлокомплекс, порфины, лиганды

Keywords: catalysis, metal complex, porphins, ligands

Известно, что катализатор ускоряет реакцию, заменяя высокоэнергетический барьер некатализируемой реакции на серию стадий со значительно более низкими энергетическими барьерами. Это обстоятельство важно для промышленности применения таких процессов, поскольку позволяет экономить энергию и время, а именно эти факторы определяют эффективность процесса. Но особенно интересны реакции, которые можно осуществить только в присутствии катализатора, то есть те реакции, которые без катализатора происходят бесконечно медленно. Все сказанное относится в равной мере к гомогенному и гетерогенному катализу. Преимущества гомогенного металлокомплексного катализа прежде всего связаны с его исключительной селективностью и эффективностью.

Взятый в сотой или даже тысячной доле от количества исходного соединения, катализатор способен осуществить его полное превращение в продукт. Таким образом, даже при высокой стоимости катализаторов процесс становится экономически выгодным. Важной характеристикой гомогенных реакций, катализируемых комплексами металлов, является то, что их удается провести почти без образования побочных продуктов с селективностью, близкой к 100%. Это дает возможность создавать безотходные технологии. Использование в качестве катализаторов комплексов переходных металлов с хиральными (оптически деятельными) лигандами позволяет осуществлять асимметрические синтезы с использованием небольшого количества хирального материала. Для формирования основополагающих идей металлокомплексный катализ (МКК) имеет практические преимущества с фундаментальным значением, который оказывает влияние на развитие других видов катализа: гетерогенного, электрокатализа и ферментативного.

Среди металлосодержащих органических комплексов, обладающих полупроводниковыми свойствами, особое место в электрокаталитических исследованиях занимают соединения ряда порфина. Результаты их химических, электрофизических и каталитических характеристик обобщены в ряде монографий [1,2]. В молекуле порфина два атома водорода, связанные с азотом, могут быть замещены на металл с образованием металлоорганических комплексов. Тремя основными группами производных порфирина являются: 1) восстановленные порфирины; 2) порфирины с заместителями по $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, например тетрафенилпорфирин (ТФП); 3) порфирины с бензольными кольцами, присоединенными по внешним связям, например тетрабензопорфирин (ТБП).

Среди производных тетраазапорфирина особенно известны фталоцианины (ФЦ). Полифталоцианины (ПФЦ) – высокомолекулярные соединения, которые имеют ленточную, сетчатую или трехмерную структуру и содержат тетраазапорфиновые макроциклы (C_8H_8), чередующиеся в определенном порядке. Соединения

мономерных звеньев в полимер может происходить как по бензольным кольцам, так и через мостиковые группы (CH_2 , O, N и т.п.), являющиеся изоляторами или слабыми проводниками сопряжения.

Принципы МКК могут легко перенесены на катализ электрохимических реакций. Металлопорфирины с успехом применяют для проведения электрокаталитических реакций восстановления кислорода. Проведение редокс-реакции на электроде позволяет в широких пределах влиять на ее скорость, регулируя потенциал электрода, обеспечивает перенос любого количества электронов. Современные методы исследования электродных процессов – различные виды полярографии, циклическая вольтамперметрия и разнообразные импульсные методы – в сочетании с электролизом при контролируемом потенциале и использованием спектральных методов позволяют достаточно полно описать механизм катализа. Исследователь может использовать чистые методы введения и удаления электронов, способы нанесения потенциальных катализаторов на электродные матрицы, преимущества адсорбции на электродах, зависящий от электрического поля, большой набор растворителей, влияющих определенным образом на электродные процессы и поведение промежуточных частиц в растворе.

По механизму действия металлокомплексные катализаторы электросинтеза можно разделить на две группы: 1) металлокомплексы, координационная сфера которой остается неизменной и перенос электрона происходит по внешнесферному механизму без образования промежуточного комплекса между субстратом (A) и катализатором (редокс-пара P/Q):

Этот вид МКЭ предложено называть редокс – катализатором. Функции редокс – катализатора заключаются в переносе электрона от электрода на субстрат, после чего первичный продукт восстановления субстрата *B* уже в ходе химической реакции претерпевает превращение в конечный продукт *C*. В случае быстрого и необратимого превращения *B* в *C* восстановление субстрата может происходить в условиях гомогенного переноса электрона в направлении против перепада стандартного потенциала, что значительно расширяет возможности редокс – катализа. Очевидный выигрыш при использовании редокс – катализаторов достигается только в том случае, когда они способны быстро и с высокими выходами по току регенерироваться на электроде при потенциалах более положительных, чем потенциалы прямого электровосстановления субстрата, или менее положительных, чем потенциалы прямого электроокисления субстрата, быть стабильными и быстро взаимодействовать с субстратом.

2) металлокомплексы, с участием которых перенос электрона от электрода на субстрат происходит по внутрисферному механизму с образованием промежуточного комплекса между катализатором и субстратом.

Основную роль в каталитическом цикле приобретают превращения субстрата в координационной сфере металлокомплекса, поэтому такой вид МКЭ целесообразно определить как координационный электрокатализ. Сопряжение электрохимической стадии и химической реакции субстрата происходит с участием комплекса катализатор – субстрат, а функция катализатора заключается в связывании и активации субстрата в координационной сфере металлокомплекса, в результате чего реакционная способность субстрата в реакции электронного обмена с электродом возрастает. В отличие от редокс-катализа, *P* или *Q* при координационном МКЭ должны быть координационно ненасыщенными или содержать кинетически лабильные в реакциях замещения лиганды. Это необходимо для образования промежуточных комплексов *PA* и *QA*.

Природа металла очень важна для каталитических свойств комплекса. Ясно, что эти металлы должны иметь по крайней мере два относительно стабильных окислительных состояния (характерная черта переходных металлов – наличие нескольких валентных состояний). Они должны образовывать комплексы с различным числом координирующихся лигандов, в том числе и относительно стабильные ненасыщенные комплексы. Для того чтобы катализировать процессы гидрирования, эти металлы должны образовывать гидриды (моно- или дигидриды). Поскольку субстраты типа алкенов должны координироваться с металлами, последние должны обладать свободными орбиталями, соответствующими орбиталям субстрата (σ -донирование с алкена), и заполненными орбиталями, способными к π -донированию с алкеном. Таким требованиям отвечают многие металлы, такие, как Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt. Однако не все их комплексы являются катализаторами, более

того, каждый тип комплекса часто катализирует только определенный тип реакций. Вообще в настоящее время положение в этой области таково, что, используя богатый накопленный опыт, можно достаточно быстро подобрать подходящий катализатор для известного превращения, однако до создания предсказательной теории пока еще далеко.

Порфириновый макроцикл обладает уникальными хелатообразующими свойствами и за счет этого на сегодня получено огромное количество комплексов порфиринов. Среди них заметное место занимают палладиевые комплексы порфиринов, хлоринов и бактериохлоринов. Ионы двухвалентного палладия могут находиться как в плоскости порфирина, так и над ней, а также на внешней сфере макроцикла.

Введение металла в порфирины существенно изменяет спектральные характеристики последних. Изменения, происходящие в металлопорфинах при химических реакциях, связаны с электронной системой центрального иона металла. Поэтому для понимания природы каталитических и электрокаталитических процессов на металлосодержащих органических комплексах необходимо детальное изучение их электронной структуры. Возникновение возбужденных состояний в видимой и ультрофиолетовой областях спектра приписывают орбитальным переходам $a_{2u}(\pi) \rightarrow lg^*$ и $a_{1u} \rightarrow lg^*(\pi)$. Сильное вырождение и смешивание этих уровней энергии приводит к возникновению низкоэнергетического состояния Q в видимой области и высокоэнергетического в области полосы *Sore*. Кольцо порфирина обладает амфотерной природой: в кислой среде за счет неподеленных электронных пар атомов возможно присоединение одного или двух протонов с образованием моно- и дикатионов, в щелочной – моно- и дианионов. Протоны присоединяются к центральным атомам азота уже при pH 2 – 3, и избыточные заряды равномерно распределяются по всей π – электронной системе молекулы [3].

Важными особенностями металлопорфиринов, имеющими большое значение для интерпретации их каталитических и электрокаталитических свойств, является способность этих комплексов к присоединению дополнительных лигандов и к образованию ионных форм. Окисление металлопорфиринов новых комплексов, в которых ион металла не может быть окислен (*Zn, Mg, Cd, Cu*), происходит в две однократные стадии с образованием моно- и дикатионов. В случае комплексов с кобальтом и железом вначале происходит отщепление электрона от металла, после чего окисляется порфириновое кольцо. Установлено, что локализация заряда существенно зависит от природы центрального иона металла.

При анализе кинетики электрохимических реакций на металлоорганических комплексах необходимо учитывать особенности строения двойного электрического слоя на полупроводниковых материалах, а именно возможное распределение электродного потенциала между слоем Гельмгольца в электролите и объемным зарядом в полупроводнике [4, 5, 6]. Распределение потенциала зависит от концентрации и подвижности свободных носителей тока, концентрации поверхностных состояний и т.д. В этом случае, если толщина полупроводниковой пленки меньше глубины экранирования (для комплексов металлов она составляет $10^{-6} - 10^{-5}$ см), возможны дополнительные эффекты, обусловленные инжекцией носителей тока из проводника (подложка) в полупроводник (катализатор).

Измерения дифференциальной емкости на напыленных на пирографит пленках фталоцианинов кобальта, железа и безметалльного показали, что при наличии пленки емкость электрода уменьшается на порядок по сравнению с емкостью подложки и составляет $\sim 0,5 - 0,7$ мкФ/см². Наблюдается существенная зависимость емкости от частоты переменного тока, указывающая на то, что измеряемая в такой системе емкость определяется не зарядом истощенного слоя в полупроводнике, а быстрыми поверхностными состояниями. Это дает возможность считать, что перенос заряда в пленке является быстрым процессом. дает возможность считать, что перенос заряда в пленке является быстрым процессом.

Список литературы:

1. Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. // М. Наука, 1973, 730 с
2. Гуревич Ф., Юрченко В.Б. Проблема формирования ЭДС в полупроводниках и вывода ее во внешнюю цепь. // ФТП, 1997, №12, с. 2109-2114.
3. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия. // Acc. Chem. Res. 1990. Vol. 23. P. 345.
4. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts Innovations in Organic Synthesis. Chichester etc.: Wiley, , 1995.
5. Темкин О.Н. Каталитическая химия // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 1. С. 57–65.
6. Темкин О.Н. Промышленный катализ и экологически безопасные технологии // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 10. С. 42–50.

Bibliography:

1. Volkenstein F.F. Physicochemistry of semiconductor surfaces. // M. Nauka, 1973, 730 p.
2. Gurevich F., Yurchenko V.B. The problem of EMF formation in semiconductors and its output to an external circuit. // FTP, 1997, No. 12, p. 2109-2114.
3. Callman J., Hagedas L., Norton J., Finke R. Organometallic Chemistry // Acc. Chem. Res. 1990. Vol. 23. P. 345.
4. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts Innovations in Organic Synthesis. Chichester etc.: Wiley, 1995.

5. Temkin O.N. Catalytic chemistry//Soros Educational Journal. 1996.No.1.P. 57–65.
6. Temkin O.N. Industrial catalysis and environmentally friendly technologies // Soros Educational Journal. 1996. No. 10. P. 42–50.