

УДК 541.128.1 : 541.49 + 542.85

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, А. С. ХЛЫСТОВ,
Н. И. МАРУСИЧ, Н. Ф. НОСКОВА, Д. К. КАИПОВ, Л. М. ДАУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Fe}(\text{Acac})_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Эффект Мёссбауэра находит все более широкое применение при физико-химических исследованиях каталитических систем ^(1, 2). Непосредственно из данных гамма-резонансных (г.р) спектров можно определить валентность металла, количественный состав разных валентных форм и симметрию окружения Мёссбауэровского ядра. В работе ⁽³⁾ показано, что активность каталитической системы $\text{Fe}(\text{Acac})_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при гидрировании ряда непредельных соединений проходит через максимум при изменении соотношения Al/Fe . Наиболее активен катализатор с молярным соотношением $\text{Al}/\text{Fe} = 3-4$. Катализатор с $\text{Al}/\text{Fe} = 1$ практически не проводит реакцию гидрирования, а при $\text{Al}/\text{Fe} = 4$ — проявляет достаточно высокую активность.

В настоящей работе сделана попытка связать каталитическую активность комплекса ацетилацетонат железа $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ + триэтилалюминий в реакции гидрирования с параметрами мёссбауэровских спектров.

Измерения проводились на электродинамической установке с постоянным ускорением источника Co^{57} , внедренного в хромовую подложку. Применялся многоканальный анализатор, работающий во временном режиме.

Таблица 1
Изменение параметров г.р. спектроскопии
при варьировании Al/Fe

Молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{Fe}(\text{Acac})_3$	Изомерный сдвиг, мм/сек		Квадрупольное рас- щепление, мм/сек	
	δ_1	δ_2	Δ_1	Δ_2
1 : 1	0,70	14,8	1,02	2,57
2 : 1	0,64	1,40	0,90	1,98
4 : 1	0,43	0,97	0,46	1,56
6 : 1	0,49			

Источник гамма-квантов находился при комнатной температуре, поглотители — при температуре жидкого азота. Результаты снимались относительно нитропрусида натрия, взятого в качестве эталона. Ошибка измерений составляла $\pm 0,05$ мм/сек. Поглотителями для мёссбауэровских исследований служили каталитические комплексы $\text{Fe}(\text{Acac})_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в толуоле, замороженные в пластмассовых кюветах при температуре 78° К. Приготовление комплексов ⁽⁴⁾, заполнение кювет и быстрое замораживание проводилось в боксе в токе сухого, очищенного аргона.

В комплексе варьировалось молярное соотношение Al/Fe от 1 до 6, при этом количество $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ во всех пробах оставалось постоянным. Ацетилацетонат железа давал широкую одиночную линию. Нерасщепленная резонансная линия согласуется с сообщенной структурой этого соединения ⁽⁵⁾, когда атом железа находится в центре почти октаэдрического расположения шести ближайших атомов кислорода. При растворении в

толуоле существенного изменения в форме и ширине мёсбауэровского спектра не наблюдается.

Спектры, величины изомерных сдвигов (δ) и квадрупольных расщеплений (Δ) комплексов $\text{Fe}(\text{Acac})_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из представленных данных, мёсбауэровские спектры комплекса существенно зависят от содержания триэтилалюминия в нем. Спектры $\text{Al}/\text{Fe} = 1$ и 2 (рис. 1а, б) представляют собой наложение дублетов, типичных для двух- и трехвалентного железа в высокоспиновых состояниях.

Линия поглощения для комплекса с $\text{Al}/\text{Fe} = 4$ (рис. 1в) разлагается на два дублета с параметрами $\delta = 0,43$ мм/сек, $\Delta = 0,46$ мм/сек и $\delta = 0,97$ мм/сек, $\Delta = 1,56$ мм/сек.

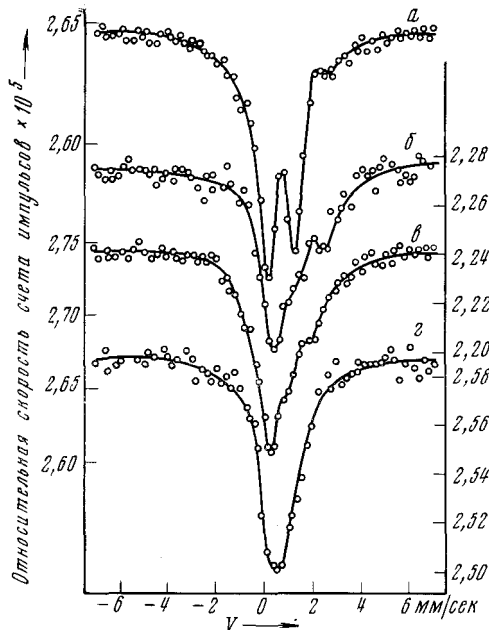


Рис. 1. Мёсбауэровские спектры комплекса $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при температуре 78° K при различном молярном соотношении Al/Fe : а — 1, б — 2, в — 4, г — 6

Следовательно, имеет место уменьшение как изомерных сдвигов, так и квадрупольных расщеплений Fe^{3+} и Fe^{2+} относительно их значений для $\text{Al}/\text{Fe} = 1$ и 2. Количество двухвалентного железа в образце составляет 10—15% для $\text{Al}/\text{Fe} = 4$ и 5—7% для $\text{Al}/\text{Fe} = 1$. Других валентных форм железа не обнаружено. В пробе $\text{Al}/\text{Fe} = 4$, простоявшей после приготовления в инертной атмосфере 2 часа и 2 суток при комнатной температуре, медленно нарастает количество двухвалентного железа. Интересно отметить, что активность такого катализатора падает значительно быстрее, чем накапливается восстановленная форма железа в комплексе. При дальнейшем увеличении концентрации триэтилалюминия ($\text{Al}/\text{Fe} = 6$, рис. 1 г) спектр выглядит как синглетный.

Следовало ожидать увеличения электронного переноса металл — лиганд из-за π -акцепторной способности триэтилалюминия с увеличением концентрации последнего. Спектры показывают уменьшение не только изомерных сдвигов, но и квадрупольных расщеплений. Это позволяет сделать заключение, что дополнительный перенос электронов к лигандам осуществляется без нарушения ближайшего окружения железа, т. е. без замещения, что резко увеличило бы квадрупольное расщепление. Возрастание такого перехода соответствует увеличению ионного характера связи, приводящего в пределе к состоянию железа Fe^{3+} , $3d^5$, $^6S_{5/2}$. Отсюда легко понять наблюдаемое уменьшение изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в указанном ряду отношений Al/Fe .

Причиной общего сужения линий поглощения в ряду $\text{Al}/\text{Fe} = 1; 2; 4; 6$ следует считать ослабление спин-спиновой релаксации парамагнитных ионов, связанного с увеличением расстояния между ними. При соотношении $\text{Al}/\text{Fe} = 1$ с заметным содержанием Fe^{2+} каталитическая система не проводит реакцию гидрирования. С увеличением Al/Fe до 6 количество Fe^{2+} резко снижается, в то время как активность катализатора при гидрировании некоторых соединений остается высокой.

Таким образом, в данном случае четкой корреляции между содержанием Fe^{2+} и активностью катализатора не наблюдается. На активность и стабильность рассматриваемой каталитической системы влияет не столько наличие восстановленных форм ⁽⁶⁾, как ее строение, симметрия и окружение.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
28 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, И. П. Суздалев, Усп. хим., 39, 7, 1306 (1970).
² А. Е. Новиков, В. И. Гольданский, ДАН, 189, № 6, 1294 (1969).
³ Н. Ф. Носкова, М. И. Попандопуло и др., Изв. АН КазССР, сер. хим., № 5, 17 (1970). ⁴ Д. В. Сокольский, Н. Ф. Носкова, М. И. Попандопуло, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 26, 106 (1969). ⁵ R. B. Roof, Acta crystallogr., 7, 781 (1956). ⁶ И. В. Калечиц, В. Г. Липович, Ф. К. Шмидт, IV Международный конгресс по катализу, Препринт доклада № 25, М., 1968.