

УДК 542.924:541.127:546.26

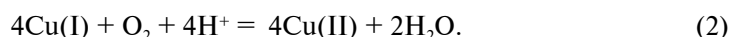
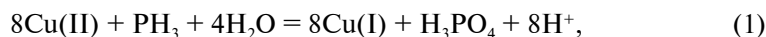
**Т. Л. Ракитская<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1,2</sup>, Л. А. Раскола<sup>1</sup>, А. А. Эннан<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды  
и человека МОН и НАН Украины,  
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ Cu(II)-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА**

Представлены полученные за последние годы результаты по разложению озона комплексами меди(II) общей формулы  $CuL_n/SiO_2$ , где  $L = Cl^-, NO_3^-$ , гексаметилен-тетрамин и некоторые основания Шиффа. Дано физико-химическое обоснование протекания этой реакции.

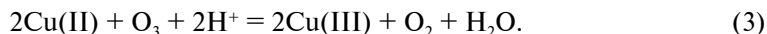
**Ключевые слова:** комплексы меди(II), катализатор, озон, разложение.

**1. Введение**

Известно очень много реакций, особенно окисления органических соединений, в которых в качестве катализатора используются различные соединения меди(II). Механизм действия соединений Cu(II) может быть представлен в виде трех основных схем. Ион меди(II) катализирует: i) перенос атома кислорода к субстрату; ii) разложение  $H_2O_2$  и алкилгидропероксидов с целью генерирования свободных радикалов для окисления субстратов; а также iii) окисляет координированный субстрат, а исходная форма иона металла регенерируется окислением кислородом [1]. В последнем случае, в результате попеременного окисления-восстановления центрального атома и при постоянном введении окисляемого вещества можно достичь истинно-каталитического процесса. Галогенидные комплексы меди(II) как в растворе, так и закрепленные на различных носителях эффективно катализируют окисление фосфина кислородом [2–5], монооксида углерода кислородом совместно с Pd(II) [6]. При этом механизм каталитического действия аналогичный (iii), т. е. осуществляются реакции попеременного восстановления-окисления, например в случае реакций фосфина:



Протекание указанных реакций термодинамически обусловлено, так как разности соответствующих редокс-пар Cu(II)/Cu(I) и  $PH_3/H_3PO_4$ , а также Cu(II)/Cu(I) и  $O_2/H_2O$  являются положительными ( $\Delta E > 0$ ). В этой связи становится понятно, почему Cu(II) в растворе не катализирует разложение озона, которое, судя по многочисленным данным, обобщенным нами в работе [7], должно включать стадию:



Хотя в кислой среде озон является сильным окислителем ( $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\varphi = 2,07\text{В}$ ), однако редокс-потенциал пары  $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$  составляет  $2,4\text{В}$  [8], поэтому  $\Delta E < 0$  и процесс термодинамически невозможен. Для многих редокс-процессов с участием d-металлов термодинамический запрет удается снять путем варьирования природы лигандов, и таким образом понижая или повышая редокс-потенциал пары  $\text{ML}^{n+1}/\text{ML}^n$  (заряды лигандов опущены) относительно их акваформ  $\text{M}_{\text{aq}}^{n+1}/\text{M}_{\text{aq}}^n$  [2, 3, 9]. В водной среде только при  $\text{C}_{\text{HCl}} > 4,0$  моль/л хлорид меди(II) с незначительной скоростью разлагает озон, однако, по мнению авторов [10], меди(II) отведена роль катализатора окисления хлорид-иона озоном.

Нами впервые показано, что закрепленные на различных носителях комплексные соединения меди(II) —  $\text{CuL}_j$  ( $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-,$  гексаметилентетрамин (ГМТА), основания Шиффа) катализируют разложение озона [7, 11–19]. В настоящей работе изложены некоторые общие подходы прогнозирования активности металлокомплексов в редокс-реакциях с окислителями и восстановителями, обобщены и сопоставлены данные по кинетике и каталитической активности комплексов  $\text{CuL}_j$ , закрепленных на кремнеземах (силикагель, аэросил), представлены новые корреляции между составом комплексов и их активностью.

## 2. Прогнозирование реакционной способности комплексов меди(II) при разложении озона

Для редокс-реакций с участием металлокомплексов было предложено [2, 3] корреляционное уравнение

$$\lg k = \lg k_0 + a \left[ \gamma^{-1} \left( \mp \varphi_{\text{M}^{n+1}/\text{M}^n} \pm \varphi_x \pm \gamma \lg \frac{\alpha_x}{\alpha'_x} \right) \right], \quad (4)$$

где  $\gamma = \text{RT}/n\text{F}$ ;  $\varphi_{\text{M}^{n+1}/\text{M}^n}$  — редокс потенциал пары  $\text{M}^{n+1} + \bar{e} = \text{M}^n$ ;  $\varphi_x$  — редокс-потенциал лиганда  $\text{X}_2 + 2\bar{e} = 2\text{X}^-$ ;  $\alpha_x, \alpha'_x$  — константы устойчивости комплексов, образованных лигандом  $\text{X}^-$  с окисленной и восстановленной формами центрального атома. С помощью этого уравнения можно рассчитать (если известны все константы) или предсказать влияние ионов металла и лигандов на константу скорости окисления металлокомплексов, например озоном, (верхний ряд знаков) и скорость восстановления (нижний ряд знаков) металлокомплексов, например восстановителями  $\text{O}_2^{\cdot-}, \text{HO}_2^{\cdot}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ , образующимися в ходе разложения озона. Так константа скорости окисления металлокомплексов убывает с увеличением редокс-потенциала пары  $\text{M}^{n+1}/\text{M}^n$ , но возрастает с увеличением редокс-потенциала лиганда  $\text{X}^-$  и соотношения констант  $\alpha_x/\alpha'_x$ . Противоположные зависимости (нижний ряд знаков в уравнении) для реакции восстановления комплексов.

Таким образом, истинно каталитический процесс разложения озона, включающий стадии попеременного окисления-восстановления ионов меди, может быть достигнут только при оптимальном соотношении термодинамических величин, входящих в уравнение (4). Корреляционное уравнение получено исходя из модели внутрисферного механизма переноса электрона между окислителем и восстановителем, а следовательно обратимого редокс-превращения мостикового лиганда ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$  и др). Хотя электрохимические реакции комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа являются обратимыми, а процесс переноса

са электрона быстрым, применить уравнение (4) в полном виде для объяснения реакционной способности таких комплексов по отношению к озону не представляется возможным, так как лиганды в ходе реакции претерпевают окислительную деструкцию под действием озона или ОН-радикалов, наиболее сильных окислителей. Очевидно, в таком случае можно предсказать только влияние редокс-потенциала пары  $M^{n+1}/M^n$  на константу скорости разложения озона.

При анализе большого массива научной информации об электрохимических свойствах комплексов 3d-металлов с органическими основаниями разной силы отмечено существенное влияние природы лигандов на редокс-свойства комплексов [20], а в случае комплексов с основаниями Шиффа их редокс-свойства зависят от: природы металла переменной валентности; природы мостикового лиганда, соединяющего иминные атомы азота [20]; общего числа бензольных колец в составе комплекса; природы заместителей как в альдегидной [21–27], так и в иминной компонентах комплексов [28]; геометрии координационного узла (цис-, транс-изомерия) [26, 28].

В табл. 1 представлены данные, демонстрирующие влияние природы лиганда на значение пика восстановительного потенциала ( $E_{1/2}$ ) и констант устойчивости соответствующего комплекса (рК), рассчитанных из электрохимических измерений [28]. Видно, что природа лиганда существенно влияет на редокс-потенциал пары Cu(II)/Cu(I).

Таблица 1

**Восстановительные потенциалы для пары Cu(II)/Cu(I) и константы устойчивости комплексов Cu(II) с различными лигандами**

Комплекс	$E_{1/2}^*$ , В	рК
Cu(II)salen	-0,48	39
Cu(en) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,33	25
Cu(bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	0,83	16
Cu(py) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	1,30	8,4
CuCl <sub>2</sub>	1,31	8,2

\*Измерены с помощью циклической вольтамперометрии стеклянно-угольным электродом в ацетонитриле, содержащим 0,1 М ТЕАР.

В ацетонитриле восстановительный потенциал для комплексов [Cu(II)-salen] составляет -0,48 В, а для CuCl<sub>2</sub> - (+1,31 В). Это свидетельствует о том, что в комплексе с основанием Шиффа медь(II) значительно труднее восстанавливается, т.е. окислительные свойства ее выражены очень слабо. В случае CuCl<sub>2</sub> (в ацетонитриле) потенциал настолько высок, что возможно даже внутрисферное окисление хлорид-иона до хлора и восстановление Cu(II) до Cu(I) [29]. Понижение потенциала комплекса [Cu(II)salen] обусловлено сильно выраженными донорными свойствами основания Шиффа и образованием довольно устойчивого комплекса (рК = 39). С повышением рК значение редокс-потенциала Cu(II)/Cu(I) уменьшается, что находится в соответствии с общими теоретическими представлениями о взаимосвязи между устойчивостью комплексов и их окислительно-восстановительными свойствами. Таким образом, можно утверждать, что снижение редокс-потенциала пары Cu(II)/Cu(I) в комплексах [Cu(II)salen]

будет способствовать их окислению, например озоном. С другой стороны данные [30] свидетельствуют о том, что потенциал пары  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$  в комплексах  $\text{Cu(III)}$  с различными аминокислотами в водном растворе ( $\mu = 1,0 \text{ M NaClO}_4$ ) имеет положительное значение (в области от  $+1,027$  до  $+0,38 \text{ В}$  относительно водородного электрода в зависимости от  $\text{pK}_a$  аминокислоты), но намного ниже, чем для аквакомплексов  $\text{Cu(III)aq/Cu(II)aq}$   $\varphi = 2,4 \text{ В}$ . Можно ожидать, что для комплексов  $\text{Cu(III)}$  с основаниями Шиффа (до настоящего времени такие комплексы не синтезированы) потенциал также будет значительно ниже, чем для аквакомплексов  $\text{Cu(III)}$ , поэтому окисление  $\text{Cu(II)}$  озоном термодинамически возможно. С другой стороны отрицательное значение потенциала для  $[\text{Cu(II)salen}]$  и сильно выраженные донорные свойства лигандов свидетельствуют том, что электронная плотность на центральном атоме значительно увеличена и состояние меди ближе к  $\text{Cu(I)}$ , что делает вероятным также такое смещение  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}_3$ .

### 3. Состав, активность комплексов $\text{CuL}_2^{2-}/\text{SiO}_2$ и механизм разложения озона

Нами [15, 18] методами ЭСДО и ЭПР проведены исследования закрепленных на силикагеле ацидокомплексов меди(II). В электронных спектрах комплексов  $\text{CuL}_2/\text{SiO}_2$  ( $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ), полученных методом импрегнирования, максимум поглощения отмечается в одной и той же области при  $12800 \text{ см}^{-1}$  ( ${}^2\text{Eg} \rightarrow \text{T}_2$ );  $\text{Cu(II)}$  находится в искаженно-октаэдрическом кислородном или смешанном кислороднохлоридном (для  $\text{L} = \text{Cl}^-$ ) окружении. Идентичность спектров объясняется тем, что лиганды  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , а также поверхностная группа  $\equiv\text{SiOH}$  при комплексообразовании создают относительно слабые и близкие по величине кристаллические поля, поэтому на поверхности формируются комплексы, слабо связанные с силанольной функциональной группой непосредственно  $\equiv\text{SiOHCuL}_2$  (I) или через молекулу воды  $\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})\text{CuL}_2$  (II) [5, 6]. Спектры ЭПР ( $g_{\parallel} = 2,386$ ,  $g_{\perp} = 2,07$ ,  $A = 149 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) подтверждают аксиальноискаженное октаэдрическое окружение меди(II) ( $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ) в поверхностных комплексах типа (I) и (II). При дополнительном введении хлорид-ионов ( $C_{\text{Cl}^-} \geq 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$ ) в систему  $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$  в спектрах ЭСДО отмечается сдвиг края полосы с переносом заряда ( $33000 \text{ см}^{-1}$ ) в длинноволновую область, что указывает на формирование хлоридных комплексов меди(II).

Состав хлоридных комплексов меди(II), а, следовательно, их активность в реакции разложения озона, зависит от содержания хлорид-ионов и нами впервые применены кинетические данные для расчета последовательных констант устойчивости, определения состава комплексов и парциальных кинетических констант, характеризующих активность комплексов с разным числом хлорид-ионов в координационной сфере меди(II). Ранее [12, 14] показано, что разложение озона в системах  $\text{KCl}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$  малоэффективно и число каталитических циклов намного меньше единицы. Существенное возрастание кинетических и стехиометрических параметров достигается в системах  $\text{CuL}_2\text{-KCl}/\text{SiO}_2$ , где  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ . На рис. 1 в качестве примера представлены данные по изменению скорости реакции во времени при разложении озона системой  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}/\text{SiO}_2$  при разном содержании хлорид-ионов.

Данные табл. 2 демонстрируют влияние  $C_{\text{Cl}^-}$  в системах  $\text{KCl}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}/\text{SiO}_2$  на начальную скорость реакции  $W_{\text{н}}$ , константу скорости первого порядка по озону  $k_1$ , количество разложившегося озона  $Q_{\text{оп}}$  и число каталитических циклов  $n$ , рассчитанных с учетом стехиометрии реакций (3) и (5):



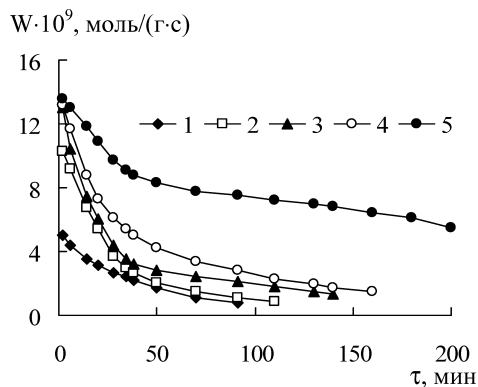


Рис. 1. Изменение скорости реакции во времени при разложении озона в системе  $\text{CuCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$  при  $C_{\text{cat}} \cdot 10^5$ , моль/г: 1 — 0,24; 2 — 0,44; 3 — 2,2; 4 — 6,2; 5 — 20,2 ( $C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г;  $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л)

Таблица 2

Влияние  $C_{\text{cat}}$  на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона в системах  $\text{CuL}_2\text{-KCl/SiO}_2$  ( $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л)

$\Sigma C_{\text{cat}} \cdot 10^5$ , моль/г	$W_{\text{H}} \cdot 10^9$ , моль/(г·с)	$k_1 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$Q_{\text{он}} \cdot 10^5$ , моль $\text{O}_3$	n
Система $\text{KCl/SiO}_2$				
2,0	8,8	1,7	3,7	0,2
20,0	13,0	1,8	17,7	0,09
40,0	13,9	1,6	29,0	0,07
Система $\text{CuCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$ ; $C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г				
0,24	5,0	1,4	12,2	20,0
0,44	10,1	3,0	20,6	34,0
2,2	13,0	5,0	28,0	47,0
6,2	13,5	7,1	38,2	64,0
20,2	14,0	10,2	100,0	177,0
Система $\text{Cu(NO}_3)_2\text{-KCl/SiO}_2$ ; $C_{\text{Cu(NO}_3)_2} = 1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/г				
0,20	2,5	1,3	2,8	3,0
0,44	2,8	1,7	3,0	3,0
2,0	3,2	2,5	3,6	4,0
6,0	6,1	4,0	12,6	14,0
20,0	13,2	9,0	55,9	62,0

Расчет констант скорости  $k_1$  при разных  $C_{Cl^-}$  (табл. 2) показал, что хлорид-ионы существенно влияют на каталитическую активность  $Cu(II)$ , а характер зависимости  $k_1 = f(C_{Cl^-})$  (выход на плато при  $C_{Cl^-} \geq 2,2 \cdot 10^{-5}$  моль/г) указывает на образование поверхностных хлоридных комплексов меди(II), более активных в реакции, чем аквакомплексы. На основании экспериментальных данных в трех сериях опытов рассчитано количество озона ( $Q_{оп}$ , моль  $O_3$ ), вступившего в реакцию. С увеличением  $C_{Cl^-}$  в указанных системах возрастает  $Q_{оп}$ , что обусловлено увеличением числа каталитических циклов ( $n$ ). Полученные данные указывают на то, что сами хлорид-ионы не катализируют разложение озона и  $Q_{оп}$  не отвечает стехиометрии реакции (5). В случае меди(II) ( $Cu(NO_3)_2$ ,  $CuCl_2$ ) даже при  $C_{Cl^-} = 0,2 \cdot 10^{-5}$  моль/г число каталитических циклов с учетом стехиометрии реакции (3) равно соответственно 3, 20 и возрастает до 177.

Данные по влиянию  $C_{Cl^-}$  на  $k_1$  были использованы для расчета последовательных констант устойчивости хлоридных комплексов меди(II) и идентификации состава комплексов, ответственных за разложение озона. Для этого необходимо было пересчитать концентрации хлорид-ионов на объем адсорбированной воды  $V_{H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  л и выразить их через активность (табл. 3)

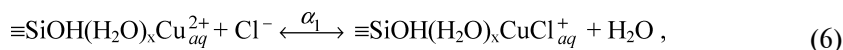
Таблица 3

Данные о составе ( $\alpha_j$ ) и каталитической активности ( $K_j$ ) комплексов  $CuCl_j^{2-j}/SiO_2$  в реакции разложения озона ( $C_{O_3}^H = 8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л)

$C_{Cl^-} \cdot 10^5$ моль/г	$*a_{Cl^-}$	$**a_{H_2O}$	$\lg \frac{a_{H_2O}}{a_{Cl^-}}$	$k_1 \cdot 10^4, c^{-1}$		Константа устойчивости, $\alpha_j$	Кинетическая константа $K_j \cdot 10^2$ , л/моль·с
				эксп.	рассч. по (13)		
Система $Cu(NO_3)_2$ -KCl/SiO <sub>2</sub> ; $C_{Cu(NO_3)_2} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ( $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/г)							
0,24	0,02	0,60	1,50	1,3	1,5	$\alpha_1 = 33 \pm 3$	$K_1 = 1,4 \pm 0,14$ $K_2 = 6,0 \pm 0,6$
0,44	0,04	0,60	1,22	1,7	2,3	$\alpha_2 = 2,0 \pm 0,2$	
2,00	0,16	0,60	0,57	2,5	4,4	$\alpha_1 = 27,5[31]$	
6,00	0,48	0,59	0,09	4,0	6,2	$\alpha_2 = 6 \pm 2[31]$	
20,00	1,60	0,57	-0,46	9,0	9,4		
Система $CuCl_2$ -KCl/SiO <sub>2</sub> ; $C_{CuCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ( $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г)							
0,24	0,02	0,60	1,50	1,4	1,5	$\alpha_1 = 36 \pm 4$	$K_1 = 1,6 \pm 0,16$ $K_2 = 10,0 \pm 1$
0,44	0,04	0,60	1,22	3,0	2,3	$\alpha_2 = 2,5 \pm 0,2$	
2,20	0,18	0,60	0,52	5,0	5,8	$\alpha_1 = 4,1[32]$	
6,20	0,49	0,59	0,08	7,1	8,7	$\alpha_2 = 0,1[32]$	
20,00	1,60	0,57	-0,46	10,2	11,0		

\* $a_{Cl^-} = f_{Cl^-} \cdot C_{Cl^-}$ ;  $f_{Cl^-} = 0,8$ ; \*\* $a_{H_2O}$  — активность адсорбированной воды

Из зависимости  $1/k_1 - a_{H_2O}/a_{Cl^-}$  (табл. 3) для обеих систем  $Cu(NO_3)_2-KCl/SiO_2$  и  $CuCl_2-KCl/SiO_2$  получены последовательные константы устойчивости, которые характеризуют установление следующих равновесий:



С учетом равновесий (6) и (7) и условия

$$C_{Cu(II)} = \sum_{j=0}^4 [CuCl_j^{2-j}] \quad (8)$$

по формуле

$$\chi_j = \frac{\beta_j a_{Cl^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}}{\sum_{j=0}^N \beta_j a_{Cl^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}}, \quad (9)$$

где  $\beta_0=1$ ,  $\beta_1 = \alpha_1$ ;  $\beta_2 = \alpha_1 \alpha_2$ , рассчитана диаграмма распределения хлоридных комплексов меди(II), которая представлена в координатах  $\chi_j = f(\lg a_{H_2O}/a_{Cl^-})$  (рис. 2).

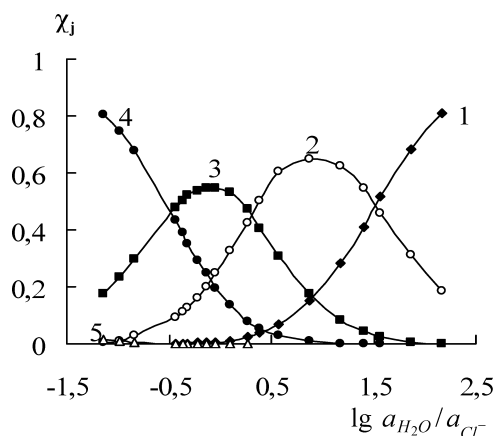
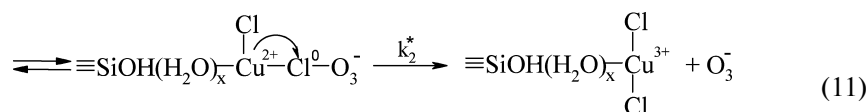
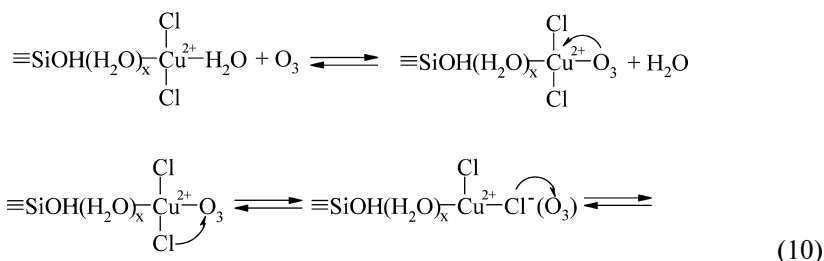


Рис. 2. Диаграмма распределения импрегнированных  $CuCl_j^{2-j}/SiO_2$ -комплексов в зависимости от  $\lg a_{H_2O}/a_{Cl^-}$ .  $\chi_j$ : 1 –  $Cu_{aq}^{2+}$ ; 2 –  $CuCl_{aq}^+$ ; 3 –  $CuCl_{2aq}$ ; 4 –  $CuCl_{3aq}$ ; 5 –  $CuCl_{4aq}^{2-}$

Параметр  $a_{H_2O}/a_{Cl^-}$  учитывает влияние активностей воды и хлорид-ионов на положение равновесия при комплексообразовании. Видно, что с уменьшением  $\lg a_{H_2O}/a_{Cl^-}$  в области от 1,5 до  $-0,46$  доля  $Cu_{aq}^{2+}$  уменьшается, доля  $CuCl_{aq}^+$  проходит через максимум, а доля комплекса  $CuCl_{2aq}$  в указанной области изменяется симбатно  $k_1$ . Таким образом, закрепленные комплексы состава  $CuCl_{aq}^+$  и  $CuCl_{2aq}$  ответственны за разложение озона. На основании проведенного анализа механизмов разложения озона металлокомплексными соединениями [7], а также с учетом состава хлоридных комплексов меди(II), внутрисферного механизма переноса электрона в промежуточном комплексе, стадии процесса запишутся следующим образом:



В соответствии с предложенным механизмом по стадии (10) образуется промежуточный комплекс между  $\text{CuCl}_2$  и молекулой озона, который распадается по лимитирующей стадии (11). Стадия (11) отражает суммарный процесс превращения промежуточного комплекса, в котором перенос электрона между центральным атомом и молекулой озона осуществляется через мостиковый лиганд  $\text{Cl}^-$ . С учетом природы лимитирующей стадии можно записать

$$W = k_1^*[\text{CuCl}(\text{O}_3)]^+ + k_2^*[\text{CuCl}_2(\text{O}_3)] \quad (12)$$

Уравнение (12) можно преобразовать и получить выражение (13) для эффективной константы скорости с учетом доли активных комплексов

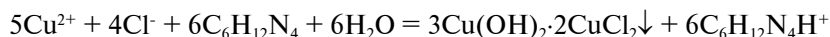
$$k_{\text{эф}} = k_1/C_{\text{Cu(II)}} = K_1\chi_1 + K_2\chi_2, \quad (13)$$

где  $K_1 = k_1^*\eta_1$ ,  $K_2 = k_2^*\eta_2$  – парциальные кинетические константы, характеризующие реакционную способность комплексов состава  $\text{CuCl}^+$  и  $\text{CuCl}_2$ , соответственно;  $\chi_1$  и  $\chi_2$  – доли этих комплексов. Адекватность уравнения (13) экспериментальным данным демонстрируют расчеты (табл. 3). Кроме того, полученные значения последовательных констант устойчивости комплексов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  находятся в соответствии с полученными независимым путем [31, 32]. С увеличением числа хлорид-ионов в координационной сфере меди(II) возрастает активность комплексов в реакции разложения озона,  $K_1 < K_2$ .

#### 4. Разложение озона закрепленными на $\text{SiO}_2$ комплексами меди(II) с гексаметилентетрамином

Благодаря наличию донорных атомов азота ( $sp^3$ -гибридизация) молекула ГМТА легко образует комплексные соединения с различными ионами металлов. Однако потенциально четырехдентатный ГМТА демонстрирует исключительно монодентатные свойства при комплексообразовании в растворе [33].

Попытки изучить равновесия комплексообразования в концентрированных растворах  $\text{CuCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$  [34] ( $C_{\text{CuCl}_2} = C_{\text{ГМТА}} = 0,25$  моль/л) и  $\text{CuCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  [35] не дали положительного результата, поскольку в первом случае по реакции

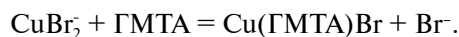


образовался осадок основной соли, в составе которого ГМТА не обнаруживался. Во втором случае формировался белый кристаллический осадок  $3\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , который во влажном состоянии медленно окислялся. Из спиртовых растворов



$\text{CuX}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  [34];  $\text{X} = \text{Br}$  [35]) образуются осадки  $\text{CuX}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , которые легко разлагаются водой с образованием основных солей.

Авторы [36], изучая механизм растворения меди в электрохимической системе  $\text{Cu}/\text{ГМТА}/\text{Br}^-$ , установили образование комплекса меди(I) с ГМТА по реакции замещения:



Очень ограничена информация о каталитической активности комплексов 3d-металлов с ГМТА. Можно привести примеры по исследованию кинетики разложения пероксида водорода [33, 37, 38] и антиоксидантной способности биядерных комплексов общей формулы  $[\text{L} \cdot \text{MCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{MCl}_2 \cdot \text{L}]$ , где  $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Ba(II)}$ ;  $\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , сульфолан ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ );  $\alpha, \alpha' - (\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$  [39].

Данные о каталазной активности комплексов  $n\text{MX}_2 \cdot m(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cr(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Pb(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}$ ) в водно-щелочных растворах обобщены только в работе [33]. Нами не обнаружено продолжения этих работ ни упомянутыми авторами, ни другими исследователями. По нашему мнению, при изучении кинетики разложения пероксида водорода заранее синтезированными комплексами в водно-щелочной среде не контролировалось (или по крайней мере об этом не сообщается) состояние комплекса и его возможность диссоциировать, как это характерно для комплексов  $\text{Co(II)}$  [40], или разлагаться, что установлено для комплексов  $\text{Cu(II)}$  [34]. Этим, очевидно, можно объяснить практически одинаковую каталазную активность предварительно синтезированного комплекса  $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и раствора с соотношением  $\text{CoCl}_2$  и ГМТА равному 1:2 (при одинаковом содержании  $\text{Co(II)}$  и ГМТА). При этом надо принять во внимание, что каталазная активность непосредственно солей металлов, например ацетатов, достаточно высокая и возрастает в ряду  $\text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cr(II)} < \text{Mn(II)}, \text{Pb(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Co(II)}$ .

Комплексы состава  $\text{M(ГМТА)SO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) были закреплены на катионообменной смоле марки Wofatit KPS (Германия) ( $\text{MSO}_4(\text{ГМТА})/\text{КС}$  (КС – катионообменная смола)) и изучены в реакции разложения пероксида водорода в щелочной среде (pH 8,0 – 8,2) [37]. Установлены первый порядок по  $\text{H}_2\text{O}_2$ , сохранение состава закрепленных комплексов после реакции с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , протекание реакции с участием радикалов или радикал-ионов (скорость реакции понижалась с введением в среду алилацетата – ингибитора радикально-цепных процессов). Механизм разложения пероксида водорода в щелочной среде закрепленными на смоле комплексами  $\text{M(ГМТА)}^{2+}$  состоит в формировании в конечном итоге пероксокомплексов, подвергающихся самопроизвольному распаду с выделением молекулы кислорода:



Появление  $\text{OH}^-$ -ионов объясняет повышение pH раствора в конце реакции.

Не смотря на ограниченные сведения о каталазной активности комплексов  $\text{MSO}_4(\text{ГМТА})/\text{КС}$ , важным является то, что образующиеся в ходе разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  радикалы не взаимодействуют с ГМТА, в результате чего не изменяется состав комплекса и возможно его повторное использование в реакции. Каталитическая активность комплексов  $\text{MSO}_4(\text{ГМТА})/\text{КС}$  определяется природой центрального атома и убывает в ряду  $\text{Mn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cu(II)}, \approx \text{Ni(II)}$ .

Нами [14] впервые показана возможность применения закрепленных на  $\text{SiO}_2$  комплексов меди(II) с ГМТА для разложения озона. Для подавления гидролиза хлорида меди(II) в растворе ГМТА, применили двухстадийное раздельное нанесение компонентов на силикагель. Установлено, что порядок нанесения компонентов  $\text{Cu(II)/ГМТА/SiO}_2$  (1) или  $\text{ГМТА/Cu(II)/SiO}_2$  (2) не влияет на кинетику разложения озона, в то время как образцы, полученные импрегнированием в одну стадию  $\text{Cu(II)-ГМТА/SiO}_2$  (3) на 20–30% хуже разлагали озон. Все образцы готовили по первой схеме. Проведены тщательные исследования по влиянию  $C_{\text{CuCl}_2}$  и  $C_{\text{ГМТА}}$  на кинетику разложения озона и определена та область концентраций компонентов, при которых обнаруживается влияние меди(II) на активность совместной системы. Из данных рис. 3 видно, что вкладом реакции разложения озона образцами  $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$  можно пренебречь при содержании меди(II) не более  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/г (кривые 2, 3).

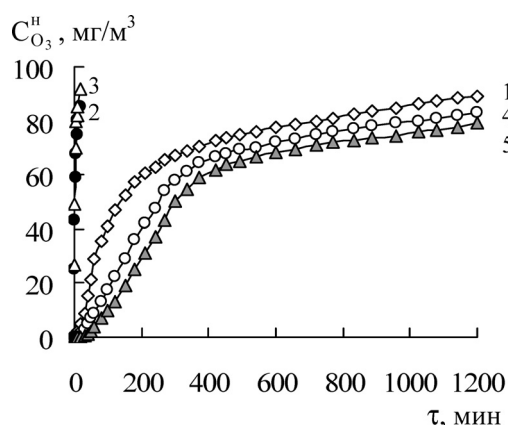


Рис. 3. Изменение  $C_{\text{O}_3}^k$  во времени при разложении озона образцами: ГМТА/SiO<sub>2</sub> (1); CuCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (2, 3); CuCl<sub>2</sub>/ГМТА/SiO<sub>2</sub> (4, 5) при  $C_{\text{CuCl}_2} \cdot 10^6$ , моль/г: 1 – 0; 2 и 4 – 1,0; 3 и 5 – 5,0 ( $C_{\text{O}_3}^k = 100$  мг/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{ГМТА}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г)

Положительный эффект меди(II) выразительнее всего проявляется при  $C_{\text{ГМТА}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г (кривые 4, 5), особенно хорошо это видно на начальных участках кинетических кривых. При  $C_{\text{CuCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/г в течение 40 мин. озон на выходе из реактора не обнаруживается.

Обращает внимание, что как для индивидуальных, так и совместных систем  $C_{\text{O}_3}^k$  со временем возрастает. Как показал эксперимент, тормозящее действие оказывает накапливающаяся в ходе реакции вода; образцы частично утрачивают свою активность после первой сушки при 90°С и практически не изменяют после второй сушки (рис. 4). Наблюдающаяся стабилизация в активности образца  $\text{CuCl}_2/\text{ГМТА/SiO}_2$  может свидетельствовать о том, что вклад свободного лиганда минимальный и, по сути, в разложении озона участвует непосредственно комплекс меди(II) с ГМТА.

Данные ИК-спектроскопии, ЭСДО и термогравиметрического анализа показали, что в сложной системе  $\text{CuCl}_2/\text{ГМТА/SiO}_2$  формируется поверхностный комплекс общей формулы  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O/SiO}_2$ , в котором связь центрального атома с поверхностной ОН-группой и молекулой ГМТА осуществляется

посредством водородных связей, формируемых с участием молекул воды; молекула ГМТА в составе комплекса является внешнесферным лигандом. Расчеты кинетических и стехиометрических параметров разложения озона (табл. 4) указывают на возрастание  $k_{эф}$  и числа каталитических циклов по сравнению с индивидуальными системами.

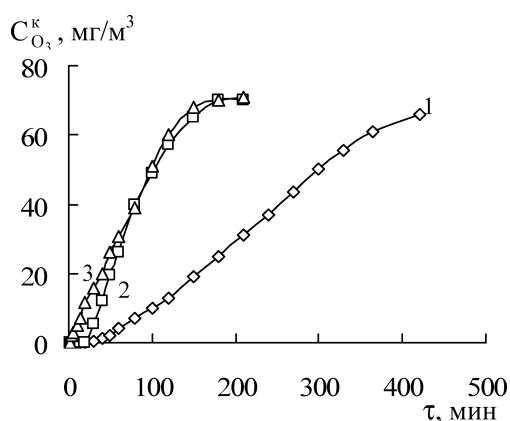


Рис. 4. Изменение  $C_{O_3}^k$  во времени при разложении озона образцами  $CuCl_2$ /ГМТА/ $SiO_2$ : 1 – исходный; 2–3 – после сушки при  $90^\circ C$  ( $C_{CuCl_2} = 5 \cdot 10^{-6}$ ;  $C_{ГМТА} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $C_{O_3}^H = 100$  мг/м<sup>3</sup>)

Таблица 4

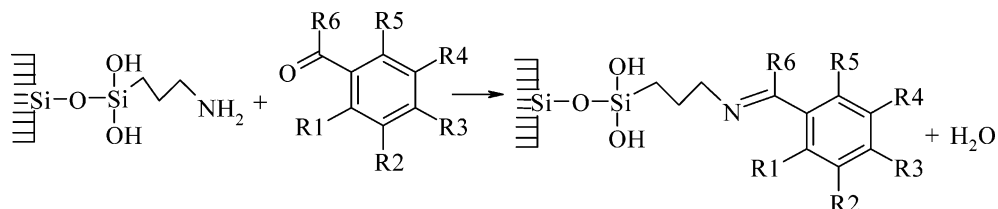
Кинетический и стехиометрический анализ данных по разложению озона комплексами  $CuCl_2 \cdot ГМТА \cdot xH_2O/SiO_2$  при разной  $C_{Cu(II)}$  ( $C_{O_3}^H = 2,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л)

$C_{Cu(II)} \cdot 10^6$ , МОЛЬ/Г	$C_{ГМТА} \cdot 10^4$ , МОЛЬ/Г	$\tau_{1/2}$ , с	$k'_{эф} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$Q_{1/2} \cdot 10^4$ , МОЛЬ $O_3$	$Q_{оп} \cdot 10^4$ , МОЛЬ $O_3$	n	$n_{Cu(II)}$
0	1,0	12900	0,19	2,60	7,70	0,77	—
1,0	—	150	—	—	0,08	—	0,8
5,0	—	120	—	—	0,07	—	0,1
1,0	1,0	15000	22,40	3,28	8,65	0,42	86,5
5,0	1,0	18000	5,26	3,96	9,94	0,47	19,9

### 5. Состав и активность комплексов меди(II) с некоторыми основаниями Шиффа, иммобилизованными на аэросиле

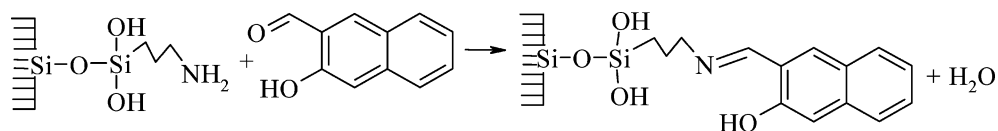
Нами впервые изучена кинетика разложения озона комплексами меди(II) с основаниями Шиффа, иммобилизованными на аэросиле [16–19]. Особенность аэросила, как носителя, состоит в том, что он имеет развитую только внешнюю поверхность, что позволяет при определенной линейной скорости озono-воздушного потока исключить не только внешнедиффузионное, но и внутридиффузионное торможение реакции, а, следовательно, скорость реакции будет определяться скоростью химического взаимодействия.

Комплексы  $\text{Cu(L)}_2/\overline{\text{Si}}$  получены адсорбцией меди(II) из абсолютного ацетонного раствора безводной соли иммобилизованными по схемам 1 и 2 основаниями Шиффа.



- для L1 = R1 – OH; R2, R3, R4, R5, R6 – H;  
 L2 = R1 – OH; R2, R3, R4, R6 – H; R5 – Br;  
 L4 = R1 – OH; R2 – OCH3; R3, R4, R5, R6 – H;  
 L5 = R1 – OH; R2, R4 – H; R3, R5 – Cl, R6 – CH3;  
 L6 = R1, R4, R5, R6 – H; R2 – OCH3; R3 – OH.

Схема 1



для L3

Схема 2

В качестве оснований Шиффа использовали салицилальдиминопропил (L1), 5-бромсалицилальдиминопропил (L2), 2-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропил (L3), 2-гидрокси-3,5-дихлорацетофенониминопропил (L4) и 4-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропил (L5) и 4-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропил (L6). Лиганды L1-L5 образуют с  $\text{Cu(II)}$  хелатные комплексы по схеме 3, когда формируется  $\text{N}_2\text{O}_2$ -координационный узел.

По сравнению с плоскоквадратной структурой для индивидуальных кристаллических комплексов с основаниями Шиффа, иммобилизованные на поверхности аэросила комплексы испытывают тетраэдрическое искажение, что может быть одной из причин повышения их реакционной способности.

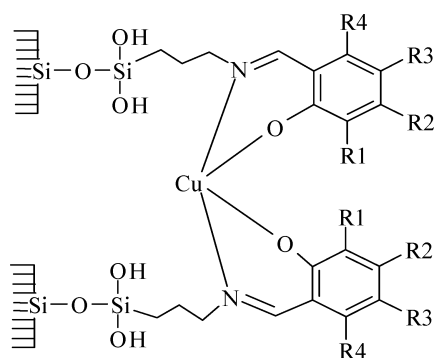


Схема 3

Азометин – 4-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропил (L6), в отличие от 2-гидрокси-3-метоксибензальдиминопропила (L4), по стерическим соображениям не может образовывать хелатные циклы и координация с ионами металлов осуществляется только по азометиновой группе (схема 4).

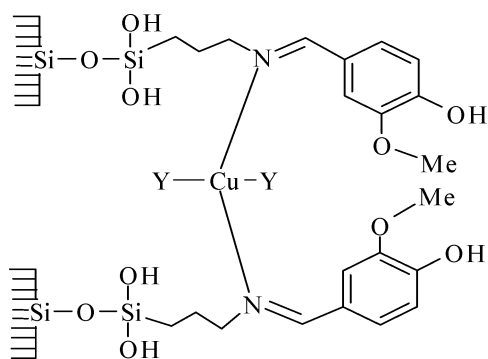


Схема 4

Синтез и подробные спектроскопические исследования комплексов  $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$  выполнены профессором Голубом А. А. (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка) и опубликованы в наших совместных работах [16–19, 41]. Здесь представлены лишь кинетические закономерности разложения озона, демонстрирующие влияние лигандов на активность комплексов.

Закрепленные на аэросиле комплексы меди(II) с основаниями Шиффа  $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$  ( $\text{L} = \text{L1}–\text{L6}$ ) тестированы в реакции разложения озона при  $20^\circ\text{C}$ , относительной влажности ОВС 63% и линейной скорости ОВС  $u = 6,2$  см/с; масса образца 0,2 г. На рис. 5 в координатах  $W - \tau$  представлены кинетические кривые разложения озона комплексами  $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ . Для всех комплексов меди(II) по мере пропускания ОВС скорость реакции понижается. При этом условно можно выделить две группы комплексов, для которых можно указать общие различия в кинетике разложения озона: комплексы с лигандами L3, L4 и L6 и комплексы с лигандами L1, L2 и L5. Для первой группы наблюдаются незначительные отличия в скорости и продолжительности реакции, кроме L3 (время реакции 300 мин).

Для второй группы комплексов характерно более резкое понижение скорости реакции во времени, а для  $\text{Cu}(\text{L5})_2/\overline{\text{Si}}$  наблюдается понижение  $W_n$  (на первой минуте после пропускания ОВС  $C_{\text{O}_3}^k = 65$  мг/м<sup>3</sup>). Детально изучена кинетика разложения озона указанными комплексами при варьировании начальной концентрации озона от  $2,1 \cdot 10^{-6}$  до  $10,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л ( $100–500$  мг/м<sup>3</sup>) и содержания меди(II) в комплексе. Установлены следующие кинетические закономерности. С увеличением  $C_{\text{O}_3}^H$  для всех комплексов константа скорости  $k_1$  не изменяется, что подтверждает первый порядок реакции по озону на начальном этапе реакции (не более 5–10 минут), который не сохраняется на время полупревращения озона; для каждого случая значения констант  $k_1$  и  $k_{1/2}$  не совпадают, а последние не являются постоянными. Это одно из доказательств протекания реакции разложения озона по радикально-цепному механизму. Количество разложившегося озона ( $Q_{\text{он}}$ ) и соотношение  $Q_{\text{он}}/Q_{\text{Cu(II)}}$  увеличиваются с возрастанием  $C_{\text{O}_3}^H$  ( $Q_{\text{Cu(II)}}$  –

теоретически рассчитанное количество озона, вступившее в реакцию, согласно стехиометрии (3)). С увеличением содержания Cu(II) в комплексах константа  $k_1$  мало изменяется, а в некоторых случаях она уменьшается, что свидетельствует о торможении радикально-цепного разложения озона, очевидно, за счет расходования OH-радикалов (переносчиков цепи) на окисление меди(II) ( $\varphi_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2} = 2,8 \text{ В}$  [8]). Для всех комплексов характерна необратимая потеря активности по мере взаимодействия с озоном, что обусловлено как накоплением воды в образцах, так и окислительной деструкцией координированных лигандов.

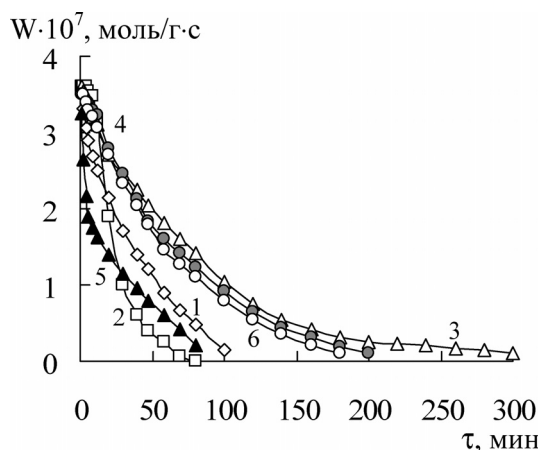


Рис. 5. Изменение скорости реакции во времени при разложении озона комплексами  $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ : 1 —  $\text{Cu}(\text{L1})_2$  ( $C_{\text{Cu(II)}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/г); 2 —  $\text{Cu}(\text{L2})_2$  ( $C_{\text{Cu(II)}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$  моль/г); 3 —  $\text{Cu}(\text{L3})_2$  ( $C_{\text{Cu(II)}} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/г); 4 —  $\text{Cu}(\text{L4})_2$  ( $C_{\text{Cu(II)}} = 1,67 \cdot 10^{-4}$  моль/г); 5 —  $\text{Cu}(\text{L5})_2$  ( $C_{\text{Cu(II)}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г); 6 —  $\text{Cu}(\text{L6})_2$  ( $C_{\text{Cu(II)}} = 1,68 \cdot 10^{-4}$  моль/г) ( $C = 4,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л)

В табл. 5 представлены сравнительные данные, которые демонстрируют влияние природы лигандов на активность комплексов меди(II) при разложении озона. Установлено, что в ряду изоструктурных псевдотетраэдрических бислигандных комплексов меди(II) их активность убывает в ряду  $\text{Cu}(\text{L3})_2 > \text{Cu}(\text{L4})_2 > \text{Cu}(\text{L1})_2 > \text{Cu}(\text{L2})_2 \gg \text{Cu}(\text{L5})_2$ . Комплексы меди(II), отличающиеся геометрией координационного узла, близки по своей активности, т. е.  $\text{Cu}(\text{L4})_2 \approx \text{Cu}(\text{L6})_2$ .

Таблица 5

Сравнительные данные по активности иммобилизованных на аэросиле оснований Шиффа и их комплексов с Cu(II) в реакции разложения озона

Лиганд Комплекс	$C_A \cdot 10^4$ , моль/г	$Q_A \cdot 10^5$ , моль	$k_1 \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k_2 = k_1/Q_A$ , моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>
$\text{L}/\overline{\text{Si}}; C_A = C_L$				
L1	7,00	14,00	3,8	27,1
L2	7,00	14,00	2,8	20,0
L3	7,00	14,00	3,2	22,9
L4	7,20	14,40	6,2	43,1
L5	5,00	7,50	1,3	17,3
L6	7,00	14,00	5,6	40,0

Окончание таблицы 5

Лиганд Комплекс	$C_A \cdot 10^4$ , моль/г	$Q_A \cdot 10^5$ , моль	$k_1 \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k_2 = k_1/Q_A$ , моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>
$Cu(L)_2/\overline{Si}$ ; $C_A = C_{Cu(II)}$				
$Cu(L1)_2/\overline{Si}$	1,50	3,00	3,0	100,0
$Cu(L2)_2/\overline{Si}$	1,80	3,60	3,3	91,7
$Cu(L3)_2/\overline{Si}$	1,25	2,50	5,9	236,0
$Cu(L4)_2/\overline{Si}$	1,67	3,34	3,9	116,7
$Cu(L5)_2/\overline{Si}$	2,00	3,00	1,1	36,7
$Cu(L6)_2/\overline{Si}$	1,68	3,36	4,0	119,0

Общеизвестно, что природа заместителя в альдегидной и иминной компоненте основания Шиффа существенно влияет на каталитическую активность комплексов (Z-salen)M (M = Mn, Co, Cr, Cu; Z – электронодонорные и электроноакцепторные заместители) в реакциях окисления органических соединений [23, 25]. При этом на примере данных [23] можно показать обратимость рядов активности в редокс-реакциях в зависимости от изменения природы заместителя либо в окислителе, либо в восстановителе. Корреляционное уравнение (4) демонстрирует такую обратимость (смена знаков) в зависимости от того, подвергается комплекс окислению, либо восстановлению. Нами впервые применено уравнение Гаммета [42] для анализа влияния электронных эффектов заместителей на активность иммобилизованных лигандов и комплексов меди(II) в реакции разложения озона.

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = \rho\sigma, \quad (14)$$

где  $k_x/k_0$  – отношение констант скорости;  $\rho$  – коэффициент уравнения, являющийся критерием влияния заместителя на константу скорости;  $\sigma$  – константа, характеризующая электронный эффект заместителя.

Установлено, что в ряду монозамещенных лигандов отношение констант  $k_x/k_n$  убывает и наблюдается линейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции в координатах уравнения Гаммета (табл. 6). Коэффициент  $\rho$  имеет отрицательное значение, что говорит об убывании реакционной способности свободных лигандов в такой последовательности 3-ОСН<sub>3</sub> > Н > 5-Br >> 3,5-Cl.

В случае комплексов Cu(II) отмечена общая тенденция уменьшения активности комплексов в ряду заместителей 3-ОСН<sub>3</sub> > Н ≈ 5-Br > 3,5-Cl (табл. 6). Замена водорода на бром существенно не повлияла на активность комплекса меди(II), что часто наблюдается, например для комплексов (Z-salen)Co(II) и связывают такой эффект с возможным изменением механизма реакции [43]. Следует отметить, что даже в случае свободных лигандов коэффициент  $\rho = -0,70$ , что свидетельствует о сравнительно низкой чувствительности реакции разложения озона к электронным эффектам заместителей в лиганде. Усиление электроноакцепторного эффекта за счет замещения атомов водорода бензольного кольца атомами хлора в 3,5-положениях подтверждает общую тенденцию снижения

активности комплексов  $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$  с уменьшением электронной плотности на центральном атоме. Из данных табл. 6 видно, что линейность графика характеризуется сравнительно низким значением  $R^2$ , коэффициент  $\rho$  несколько ниже, чем для свободных лигандов, т.е. при их координации чувствительность реакции понижается. Полученные данные коррелируют с результатами авторов [21], которые установили уменьшение электронной плотности на центральном атоме в комплексах  $(Z\text{-salen})\text{Cu}(\text{II})$  в ряду заместителей  $\text{MeO} > \text{H} > \text{Cl}$ ; при  $Z = \text{Cl}$  заряд меди приближается к +3, что повышает способность комплекса к взаимодействию с  $\sigma$ -донорными реагентами, например пиридином [21] и, как показано нами, снижает реакционную способность с  $\pi$ -акцепторной молекулой озона.

Таблица 6

**Влияние заместителей на реакционную способность иммобилизованных оснований Шиффа  $\text{L}/\overline{\text{Si}}$  и их комплексов  $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$  в реакции разложения озона**

Лиганд	Заместитель	$\sigma$	$k_1 \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	$\lg \frac{k_x}{k_H}$	$\rho$	$R^2$	Графическая зависимость
$\text{L}/\overline{\text{Si}}$							
L4	3-OCH <sub>3</sub>	-0,268	6,2	0,21	-0,70	0,99	
L1	H	0	3,8	0			
L2	5-Br	+0,230	2,8	-0,13			
L5	3,5-Cl	+0,681	1,3	-0,46			
$\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$							
L4	3-OCH <sub>3</sub>	-0,268	3,9	0,11	-0,55	0,83	
L1	H	0	3,0	0			
L2	5-Br	+0,230	3,3	0,04			
L5	3,5-Cl	+0,681	1,1	-0,43			

## 6. Заключение

На основании совокупности полученных данных, а также результатов анализа механизмов разложения озона металлокомплексами [7] можно утверждать, что независимо от состава и строения комплексов  $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  и  $\text{M}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$  молекула озона активируется центральным атомом.



В случае лабильных комплексов,  $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  разложение озона происходит по внутрисферному механизму с участием  $\text{Cl}^-$ -иона или молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве мостикового лиганда. Координированные основания Шиффа влияют на состояние Cu(II), изменяя редокс-свойства комплексов в результате перераспределения электронной плотности на центральном атоме, но не участвуют в переносе электрона между Cu(II) и молекулой озона. Образовавшиеся в ходе разложения озона ОН-радикалы (подтверждены тестированием с помощью изопропилового спирта и кинетическим методом –  $k_1 \neq k_{1/2}$ ) являются более сильными окислителями, чем молекула озона, и легко разрушают органическую часть комплекса, что приводит к необратимой потере их активности. Тем не менее, стехиометрические коэффициенты возрастают для комплексов, по сравнению со свободными иммобилизованными лигандами, что обусловлено проявлением каталитического эффекта ионов Cu(II) в составе комплекса, многократно участвующих в разложении озона.

В заключение следует обратить внимание на следующий аспект. Полученные нами закономерности по разложению озона указывают на то, что комплексы  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}(\text{L})_2/\text{Si}$  являются эффективными антиозонантами (антиоксидантами) и могут найти фармацевтическое применение для предотвращения или лечения болезней, вызываемых сильными окислителями, в том числе и свободными радикалами.

## Литература

1. Punniyamurthy T., Rout L. Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 252, N 1. – P. 134–154.
2. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. – 336 с.
3. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ (в растворах). – Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. – 245 с.
4. Ракитская Т. Л., Эннан А. А. Физико-химические основы очистки газов от фосфина и фосфора. – М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1992. – 95 с.
5. Ракитская Т. Л., Эннан А. А. Экологический катализ: теория и практика // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2003. – Т. 8, вип. 3–4. – С. 26–40.
6. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
7. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко // *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология.* – 1999. – Т. 42, вып. 4. – С. 3–18.
8. Bord A. J., Parsons R., Jordan J. Standard potentials in aqueous solutions. – N.-Y.: Marcel Dekker, 1985. – 205 p.
9. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций: Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 592 с.
10. Окисление хлорида водорода озоном в водном растворе / О. Ю. Нецветаев, А. Б. Соломонов, В. И. Скудаев, Я. П. Стафейчук // *Журн. прикл. химии.* – 1991. – Т. 33, № 10. – С. 2169–2171.
11. Features of transition metal sorption on silica gel and activity of catalysts formed thereby in ozone decomposition reaction / T. L. Rakitskaya, I. V. Granatyuk, G. G. A. Balavoine, Yu. V. Geletii, A. A. Golub, L. A. Raskola // “Silica-98”: *Int. Conf. Silica Sci. Technol.: Book Ext. Abstr.* – Mulhouse, 1998. – P. 653–656.
12. Гетерогенизированный Cu(II)-SiO<sub>2</sub>-катализатор разложения озона / Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, В. Я. Паина, А. Ю. Бандурко // *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология.* – 1999. – Т. 42, вып. 1. – С. 46–49.
13. Supported copper(II) complexes as catalysts of low-temperature air cleaning from ozone / T. L. Rakitskaya, A. A. Ennan, A. Yu. Bandurko, L. A. Raskola // *4<sup>th</sup> Eur. Congr. Catalysis: Book Abstr.* – Rimini, 1999. – P. 679.

14. Effect of ligand nature on catalytic behavior of silica-supported copper(II) in its reaction with ozone / T. L. Rakitskaya, A. Yu. Badurko, V. Ya. Paina, L. A. Raskola, A. S. Podmasko // 4<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysts. Berlin, Germany, September 16–21, 2001. – P. 375–379.
15. Раскола Л. А. Реакции разложения озона закрепленными на пористых носителях комплексами Co(II), Cu(II) и Mn(II): Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 2005. – 221 с.
16. *Aerosil-anchored* cooper(II)-Schiff base complexes: structure and catalytic activity / T. L. Rakitskaya, A. S. Podmazko, A. A. Golub, A. Yu. Bandurko, V. Ya. Paina, V. A. Kudrenko, L. L. Ped', E. O. Radchenko // "Silica 2001": 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Silica Sci. Technol.: Book Abstr. – Mulhouse, 2001. – P. 240.
17. Комплекси купруму(II) з іммобілізованими на аеросилі основами Шифа в реакції розкладу озону / Т.Л. Ракитська, А.С. Підмазко, О.А. Голуб, О.Ю. Бандурко, Л.Л. Педь, В.А. Кудренко, Є.О. Радченко // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 1–2. – С. 16–19.
18. Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO<sub>2</sub> комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона / Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, Л.А. Раскола, А.Ю. Бандурко, А.А. Голуб // Теорет. эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55–60.
19. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аеросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом при разложении озона / Т.Л. Ракитская, А.Ю. Бандурко, А.С. Труба, Л.А. Раскола, А.А. Голуб // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, вып. 8. – С. 1320–1325.
20. Dutta S., Basu P., Chakravorty A. Mononuclear manganese(IV) in tridentate ONO coordination. Synthesis, structure, and redox regulation via oxygen donor variation // Inorg. Chem. – 1991. – Vol. 30, N 21. – P. 4031–4037.
21. Bhadbhade M. M., Srinivas D. Effects on molecular association, chelate conformation, and reactivity toward substitution in Cu(5-X-salen) complexes, salen<sup>2-</sup> = N,N'-ethylenebis(salicylideneamino), X = H, CH<sub>3</sub>O, and Cl: synthesis, X-ray structures, and EPR investigations // Inorg. Chem. – 1993. – Vol. 32, N 26. – P. 6122–6130.
22. Preparation and electrochemical studies of tetradentate manganese(III) Schiff base complexes / R. K. Bogges, W. Heghes, W. M. Coleman, L. T. Taylor // Inorg. Chem. Acta. – 1980. – Vol. 38, N 2. – P. 183–189.
23. Electronic and steric effects on the oxygenation of organic sulfides and sulfoxides with oxo(salen)chromium(V) complexes / N. S. Venkataramanan, S. Premsingh, S. Rajagopal, K. Pitchumani // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68, N 19. – P. 7460–7470.
24. Chellamani A., Kulanthaipandi S., Rajagopal S. Oxidation of aryl methyl sulfoxides by oxo(salen)manganese(V) complexes and the reactivity-selectivity principle // J. Org. Chem. – 1999. – Vol. 64, N 7. – P. 2232–2239.
25. The Mechanistic basis for electronic effects on enantioselectivity in the (salen)Mn(III)-catalyzed epoxidation reaction / M. Palucki, N.S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Gьler, T. Ishida, E. N. Jacobsen // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120, N 5. – P. 948–954.
26. Structure and electrochemical behavior of bis[N-(4-methylphenyl)salicylaldimine]copper(II) N,N'-dimethylformamide solvate / L. T. Yildirim, K. C. Em-regul, R. Kurtaran, O. Atakol // Cryst. Res. Technol. – 2002. – Vol. 37, N 12. – P. 1344–1351.
27. Bilgic S., Caliskan N. An investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for austenitic chromium-nickel steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // J. Appl. Electrochem. – 2001. – Vol. 31, N 1. – P. 79–83.
28. Samide M. J., Peters D. G. Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dimethylformamide // J. Electroanal. Chem. – 1998. – Vol. 443, N 2. – P. 95–102.
29. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 445 с.
30. Dailey G. C., Horwitz C. P., Lisek C. A. Synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical properties of [(5-Cl-salen)Mn<sup>IV</sup>(μ-O)]<sub>2</sub> (5-Cl-salen = 1,2-bis(5-chlorosalicylideneamino)ethane) // Inorg. Chem. – 1992. – Vol. 31, N 25. – P. 5325–5330.
31. Рагулин Г. К., Александрова Н. Е., Добычин Д. П. Термодинамика образования роданидных, хлоридных и бромидных комплексов меди(II) на поверхности пористого стекла и в растворах метилового спирта // Журн. неорг. химии. – 1976. – Т. 21, вып. 10. – С. 2724–2727.
32. Ракитская Т. Л., Абрамова Н. Н., Редько Т. Д. Влияние природы оксидного носителя на состав и каталитическую активность хлоридных комплексов Cu(II) в реакции окисления фосфина кислотом // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, вып. 5. – С. 1084–1088.
33. Иманакунев Б. И., Лукина Л. И. Взаимодействие гексаметилентетрамина с неорганическими солями и свойства твердых фаз. – Фрунзе: Илим, 1984. – 103 с.

34. Мельниченко Л. М., Гюннер Э. А. Исследование взаимодействия хлорной меди с уротропином в водных и метанольных растворах // Ж. неорг. химии. – 1966. – Т. 11, вып. 3. – С. 529–530.
35. Мельниченко Л. М., Гюннер Э. А. Комплексообразование в системах  $\text{CuBr}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CuCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  // Ж. неорг. химии. – 1968. – Т. 13, вып. 1. – С. 170–172.
36. Brolo A. G., Temperini M. L. A., Agostinho S. M. L. Copper dissolution in bromide medium in the absence and presence of hexamethylenetetramine (HMTA) // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 44, N 4. – P. 559–571.
37. Salem I. A. The catalytic effect of some transition metal hexamethylenetetramine complexes in hydrogen peroxide decomposition // J. Mol. Catal. – 1994. – Vol. 87, N 1. – P. 25–32.
38. Salem I. A., El-Maazawi M., Zaki A. B. Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes // Int. J. Chem. Kinet. – 2000. – Vol. 32. – P. 643–666.
39. Каталіз обриву ланцюгів окиснення диметилсульфоксиду комплексами металів на основі гексаметилентетраміну / В. В. Суховеев, Г. О. Ковтун, С. О. Приплавко, Г. Ф. Пустарнакова, Г. Г. Сенченко // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 8. – С. 97–99.
40. Взаимодействие гексаметилентетрамина с хлористым кобальтом в водных растворах / У. Исаева, Л. И. Лукина, С. Т. Актанова, Л. А. Щедрова, Б. И. Иманакунов // Изв. АН Киргиз.ССР. – 1979. – № 1. – С. 33–34.
41. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition / T. L. Rakitskaya, A. A. Golub, A. A. Ennan, L. A. Raskola, V. Ya. Paina, A. Yu. Bandurko, L. L. Ped' // Stud. Surf. Sci. Catal. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – Vol. 130D. – P. 3879–3884.
42. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М.: Мир, 1972. – 534 с.
43. Corden B. B., Drago R. S., Perito R. P. Steric and electronic effects of ligand variation on cobalt dioxigen catalysts // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107, N 10. – P. 2903–2907.

**Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Еннан**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища  
і людини МОН і НАН України,  
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

#### **НИЗКОТЕМПЕРАТУРНІ КАТАЛІЗАТОРИ РОЗКЛАДУ ОЗОНУ НА ОСНОВІ Cu(II)**

##### **Резюме**

Представлено отримані за останні роки результати по розкладу озону комплексами міді(II) загальної формули  $\text{CuL}_4/\text{SiO}_2$ , де  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ , гексаметилентетрамін і деякі основи Шиффа. Дано фізико-хімічне обґрунтування протікання цієї реакції.

**Ключові слова:** комплекси міді(II), катализатор, озон, розклад

**T. L. Rakitskaya<sup>1</sup>, A. S. Truba<sup>1,2</sup>, L. A. Raskola<sup>1</sup>, A. A. Ennan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odessa I. I. Mechnikov National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>Physicochemical Institute of Environment and Human Protection of Ministry  
of Education and Science and Academy of Sciences of Ukraine,  
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

**LOW-TEMPERATURE Cu(II)-CONTAINING CATALYSTS FOR OZONE  
DECOMPOSITION**

**Summary**

The results on ozone decomposition by copper(II) complexes which general formula is  $\text{CuL}_2/\text{SiO}_2$ , where  $\text{L} = \text{Cl}^- \text{NO}_3^-$ , hexamethylenetetramine and some Schiff bases, are presented. The physicochemical substantiation of the process is given.

**Keywords:** copper(II) complexes, catalyst, ozone, decomposition.