

УДК 542.924-546.215:546.3-386

**Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко**Одесский национальный университет,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКОТИНАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАЛЕРАТОВ И БЕНЗОАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

Исследована каталитическая активность никотинамидных комплексов валератов и бензоатов железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) в разложении пероксида водорода. Определено влияние на каталитическую активность комплексов природы металла-комплексобразователя и ацидолиганда и стехиометрии комплекса.

**Ключевые слова:** никотинамид, пероксид водорода, валерат, бензоат

Накопление пероксида водорода в чрезмерных для организма концентрациях может быть как следствием, так и причиной многих заболеваний и патологических состояний [1]. Поэтому представляет интерес изучение разложения пероксида водорода в присутствии веществ, являющихся производными биоактивных органических веществ. Никотинамид (витамин РР) играет важную роль в жизнедеятельности живого организма, предохраняя его от пеллагры. Витамин РР входит в состав двух коферментов (козимазы и кодегидразы) [2].

Цель настоящей работы – исследование каталитических свойств никотинамидных комплексов валератов и бензоатов железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) в разложении пероксида водорода.

**Материалы и методы исследования**

В качестве исходных реагентов для синтеза координационных соединений использовались  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , валериановая кислота, бензойная кислота,  $\text{NaOH}$ , никотинамид (L) марки «ч. д. а.» и пероксид водорода марки «х.ч.», исходную концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [3].

Разложение пероксида водорода осуществляли в нейтральной среде при температурах 20, 30 и 40 °С и начальной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  1.5% (мас.), общий объем раствора 10 мл. Масса катализатора во всех случаях составляла 0,1 г, навеска полностью растворялась. Каталитическую активность образцов определяли по изменению объема выделившегося кислорода.

Синтез исследуемых в качестве катализаторов разложения пероксида водорода соединений, результаты их элементного анализа и исследования методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и термогравиметрии описаны в работах [4–7].

**Результаты исследования и их анализ**

Состав координационных соединений 3d-металлов с никотинамидом соответствует формулам  $\text{ML}_n(\text{RCOO})_2$ , где  $n = 1$  ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{M} = \text{Cu}$ );  $n = 2$  ( $\text{R} =$

$C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ ,  $M = Cu, Zn$ );  $n = 3$  ( $R = C_4H_9$ ,  $M = Co, Ni$ ;  $R = C_6H_5$ ,  $M = Fe$ );  $n = 4$  ( $R = C_6H_5$ ,  $M = Co$ );  $ML_2(RCOO)_2(H_2O)_m$ , где  $m = 2$  ( $R = C_6H_5$ ,  $M = Co, Ni$ ;  $R = C_4H_9$ ,  $M = Ni$ ),  $m = 0,5$  ( $R = C_4H_9$ ,  $M = Co$ ).

Примеры кривых разложения пероксида водорода в присутствии исследованных катализаторов представлены на рис. 1. Установлено, что даже в нейтральной среде все комплексы, кроме цинковых, ускоряют реакцию разложения  $H_2O_2$ . В отсутствие комплексов пероксид водорода не разлагается.

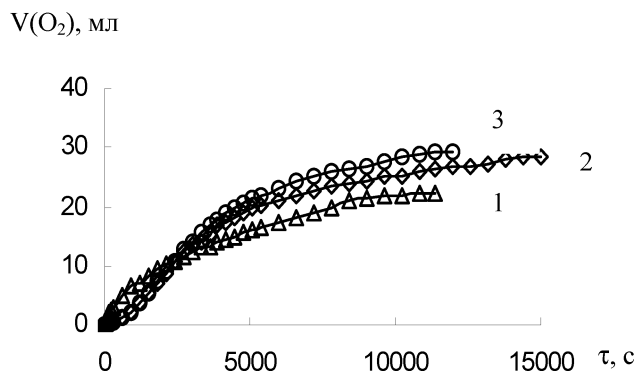


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося кислорода от времени в системах комплекс -  $H_2O_2$  при  $20^\circ C$ : 1 —  $CuL_2(Val)_2$ , 2 —  $CoL_3(Val)_2$ , 3 —  $[CoL_2(Val)_2]_2 \cdot H_2O$

Порядок реакции определяли методом подстановки [8]. Для каждого катализатора он оказался равным единице. Рассчитанные значения констант скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии исследованных комплексов при различных температурах представлены в табл.

**Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов**

№ п/п	Соединение	$k_1, c^{-1}$			$E_a,$ кДж/ моль	lgA
		$20^\circ C$	$30^\circ C$	$40^\circ C$		
I	$FeL_3(Benz)_2$	$(2,69 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$	$(3,12 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	$(2,93 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$	179	26,31
II	$[CoL_2(Val)_2]_2 \cdot H_2O$	$(1,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$(1,89 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(6,49 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	70	8,49
III	$CoL_3(Val)_2$	$(9,30 \pm 0,29) \cdot 10^{-5}$	$(1,69 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	$(5,00 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	64	7,32
IV	$CoL_2(Benz)_2 \cdot 2H_2O$	$(6,40 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(1,98 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$(4,09 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	71	8,47
V	$CoL_4(Benz)_2$	$(2,95 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$	$(7,00 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$	$(1,19 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	53	5,00
VI	$NiL_2(Val)_2 \cdot 2H_2O$	$(3,26 \pm 0,19) \cdot 10^{-6}$	$(6,27 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$	$(1,76 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	64	5,91
VII	$NiL_3(Val)_2$	$(4,05 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	$(1,65 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	$(3,47 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	71	7,43
VIII	$NiL_2(Benz)_2 \cdot 2H_2O$	$(2,11 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	$(8,55 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$	$(5,22 \pm 0,23) \cdot 10^{-6}$	—	—
IX	$CuL(Val)_2$	$(9,22 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$	$(2,52 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	$(4,05 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	57	6,09
X	$CuL_2(Val)_2$	$(6,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	$(1,23 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(2,80 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	57	5,93
XI	$CuL_2(Benz)_2$	$(2,04 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	$(3,93 \pm 0,34) \cdot 10^{-5}$	$(1,02 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	61	6,19

На основании обратных температурных зависимостей, примеры которых представлены на рис. 2, были рассчитаны значения энергий активации ( $E_a$ , кДж/моль) и величины предэкспоненциальных множителей ( $A$ ,  $c^{-1}$ ) для всех изученных катализаторов (табл.).

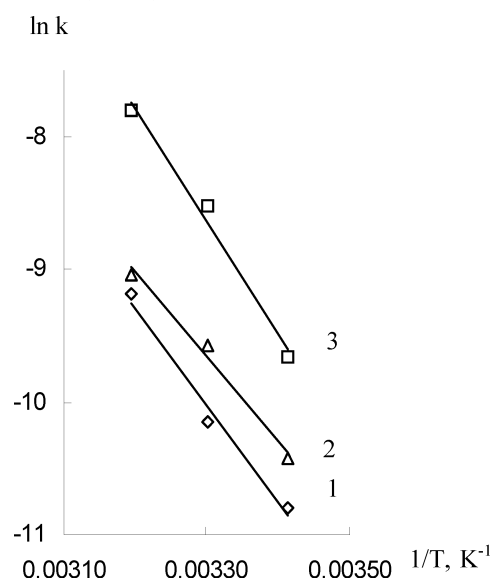
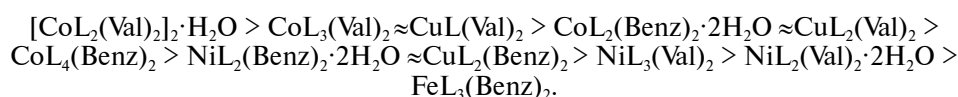
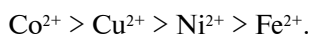


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости разложения  $H_2O_2$  от обратной температуры в системах: 1 —  $CuL_2(Benz)_2$ , 2 —  $CoL_2(Benz)_2 \cdot 2H_2O$ , 3 —  $CoL_4(Benz)_2$

Сравнение величин констант скорости первого порядка разложения пероксида водорода при комнатной температуре позволяет вывести ряд по активности катализаторов:



Отсюда можно сделать следующие выводы. В зависимости от катиона-комплексобразователя каталитическая активность комплексов в разложении пероксида водорода уменьшается в порядке:

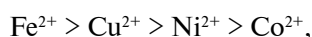


Для всех металлов-комплексобразователей, кроме никеля, валератные соединения проявляют большую каталитическую активность по сравнению с аналогичными бензоатными комплексами. Анализ влияния на каталитическую активность стехиометрии  $ML_n(RCOO)_2$  показывает, что при одинаковых металле и анионе большую активность проявляют соединения с меньшими значениями  $n$ . Однако и здесь закономерность нарушается для никеля. Еще одна специфическая особенность, проявляющаяся для никеля, состоит в том, что для соединения  $NiL_2(Benz)_2 \cdot 2H_2O$  скорость каталитического разложения пероксида водорода падает с ростом температуры. Очевидно, и относительно невысокая каталитическая активность соединений никеля, и указанные отклонения от общих закономерностей, проявляющихся для других металлов, могут быть обусловлены

протеканием побочных реакций. Вероятно, скорости этих побочных реакций с температурой растут быстрее, чем скорость разложения пероксида, что и объясняет аномальную температурную зависимость процесса с участием комплекса  $\text{NiL}_2(\text{Benz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Термогравиметрическое исследование комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов с никотинамидом, проведенное ранее [7], показало:

1) в зависимости от иона металла-комплексобразователя термостабильность падает в ряду:



2) в большинстве случаев бензоатные соединения по термической устойчивости превосходят валератные,

3) как правило, при реализации комплексов  $\text{ML}_n(\text{RCOO})_2$  с несколькими значениями  $n$  большая термическая устойчивость соответствует большему значению  $n$ .

Таким образом, сравнение данных по каталитической активности никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода с данными по термостабильности этих же соединений показывает, что в общем более высокую каталитическую активность проявляют те соединения, для которых термическая устойчивость меньше. Причина антибатного изменения термостабильности и каталитической активности, скорее всего, в следующем. Термическая устойчивость соединений обусловлена тем, насколько легко происходит разрыв химических связей в их молекулах. Температуры разложения комплексов тем меньше, чем легче разрываются их химические связи. А если при меньшей термостабильности проявляется более высокая каталитическая активность, значит, для большей активности выгоден более легкий разрыв связей в комплексах. Следовательно, можно предположить, что каталитическое разложение пероксида водорода проходит через стадию замещения молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$  никотинамидных или ацидолигандов.

## Литература

1. Стрелко В. В., Глуховский П. В., Картель Н. Т. Влияние внешней поляризации угля с иммобилизованной катализатором на эффективность разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  // Укр. хим. журн. — 1994. — Т. 60, № 10. — С. 677–681.
2. Шабилалов А. А., Борисова Н. Н., Азизов М. А. Координационные соединения хрома (3+) с амидом и N,N-диэтиламидом никотиновой кислоты // Коорд. химия. — 1987. — Т. 13, № 9. — С. 1227–1231.
3. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. — М.: Высш. шк., 1968. — С. 378, 379.
4. Синтез и кристаллическая структура дибензоатодиаква-бис(никотинамид)никеля(II) / Т. В. Кокшарова, Г. Г. Садиков, А. С. Анцышкіна, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко, О. А. Егорова // Журн. неорган. химии. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 966–971.
5. Синтез и кристаллическая структура аддукта валерата меди(II) с никотинамидом / А. С. Анцышкіна, Т. В. Кокшарова, Г. Г. Садиков, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко, О. А. Егорова // Журн. неорган. химии. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 972–978.
6. Structural studies of some 3d-metal nicotinamide-monocarboxylate complexes / A. S. Antsyshkina, T. V. Koksharova, G. G. Sadikov, V. S. Sergienko, I. S. Gritsenko, O. A. Egorova // The XV-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". Book of Abstracts. — Chişinău, Moldova, 2006. — P. 91.
7. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Стоянова И. В. Координационные соединения валератов и бензоатов 3d-металлов с никотинамидом // Журн. общей химии. — 2007. — Т. 77, № 9. — С. 1564–1571.
8. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1967. — С. 328.

**Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко**

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

**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НІКОТИНАМІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ВАЛЕРАТІВ  
ТА БЕНЗОАТІВ 3d-МЕТАЛІВ В РОЗКЛАДІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ**

**Резюме**

Вивчено каталітичну активність нікотинамідних комплексів валератів та бензоатів заліза(II), кобальту(II), нікелю(II), міді(II) та цинку(II) в розкладі пероксиду водню. Визначено вплив на каталітичну активність комплексів природи металу-комплексоутворювача та ацидоліганду та стехіометрії комплексу.

**Ключові слова:** нікотинамід, пероксид водню, валерат, бензоат.

**T. V. Koksharova, I. S. Gritsenko**

Odessa National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**3d-METAL VALERATES AND BENZOATES NICOTINAMIDE COMPLEXES CATALYTIC  
ACTIVITY IN HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION**

**Summary**

Iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) valerates and benzoates nicotinamide complexes catalytic activity in hydrogen peroxide decomposition has been studied. The effect of the metal and acidoligand nature, and the complexes stoichiometry on the complexes catalytic activity has been defined.

**Keywords:** nicotinamide, hydrogen peroxide, valerate, benzoate