

запропоновано рівняннями (1)–(4). Аналогічне припущення було висунуте в роботі [5]. Непрямим доказом на користь припущення про високі сольватні числа повинна бути залежність кінетики, особливою якої повинна бути висока чутливість до зміни концентрації ДМСО (сольванта) як кількісно, так і якісно. Перевірка зазначеного припущення на кінетичній моделі процесу показала, що для умов рис. 3, *a–в* зростання концентрації ДМСО сприяє прискоренню усіх реакцій (рис. 6). Якісних змін характеру кінетичних кривих моделювання процесу для сольватних чисел $n = 0–4$ не виявлено.

Щодо модельного аналізу динаміки процесу алкілювання натрій карбонату за схемою, запропонованою у роботі [5], слід зауважити, що найбільш близькими до експериментальних даних, наведених у згаданій роботі, є випадки, якісно аналогічні представленим на рис. 4 і 6 з високими сольватними числами. Найімовірніше, у диполярному негідроксильному розчиннику ДМСО процес алкілювання натрій карбонату зупиняється на стадії утворення моноал-

кілкарбонату. Проте за накопиченням даного продукту аналітичний контроль не проводився.

РЕЗЮМЕ. Проведен математический анализ возможных путей протекания процесса алкилирования натрий карбоната в диполярных апротонных растворителях. Смоделирована кинетика процесса для наиболее достоверных случаев.

SUMMARY. Mathematical analysis of possible ways of sodium carbonate alkylation processes in dipolar aprotic solvents are carried out. The kinetic of process are modeled for the most credible cases.

1. Попов А.Ф., Савелова В.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -**35**, № 1. -С. 1—16.
2. Schulz P.G. // Science. -1988. -**240**, № 4851. -P. 426—433.
3. Паркер А.Дж. // Усп. химии. -1963. -**32**, № 10. -С. 1270—1295.
4. Fukui K., Yoneda S., Takayama U., Kitano H. // Chem. Abstr. -1963. -**58**. -P. 2366.
5. Слипченко Е.К., Чобан А.Ф., Лявинец А.С., Червинский К.А. // Журн. общ. химии. -2006. -**76**, вып. 1. -С. 60—63.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 20.04.2006

УДК 542.924-546.215:546.3-386

Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЕМИКАРБАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАЛЕРАТОВ И БЕНЗОАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исследована каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов марганца (II), 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 строения координационного полиэдра.

Изучение реакции разложения пероксида водорода в присутствии комплексных ионов, содержащих 3d-металлы в качестве комплексобразователей, представляет как практический, так и теоретический интерес. Разложение гидропероксидных групп может быть причиной стабилизирующего действия комплексов в полимерах [1, 2], дезактивация пероксидных соединений в живых организмах может быть эффективной терапевтической процедурой [3, 4]. Ранее [5—7] нами была изучена каталитическая активность в разложении пероксида водорода ряда комплексов с тиосемикарбазидом. Установлено, что каталитическая ак-

тивность тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов зависит от природы металла-комплексобразователя и аниона, а для практически не растворимых в воде и обладающих полупроводниковыми свойствами гексацианоферрат (II)-тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов наблюдается симбатное изменение каталитической активности и электропроводности в твердом виде. Представляет интерес исследование каталитической активности комплексов и с кислородным аналогом тиосемикарбазидом — семикарбазидом (L).

Цель настоящей работы — исследование каталитических свойств семикарбазидных комплек-

© Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко, 2007

сов валератов и бензоатов марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) в разложении пероксида водорода.

В качестве исходных реагентов для синтеза координационных соединений использовались $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, валериановая кислота, бензойная кислота, NaOH, KOH, семикарбазид солянокислый марки ч.д.а. и пероксид водорода марки х.ч., исходную концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [8].

Синтез исследуемых в качестве катализаторов разложения пероксида водорода соединений, результаты их элементного анализа и исследования методами ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и термогравиметрии описаны в работах [9, 10]. Состав координационных соединений 3d-металлов с семикарбазидом соответствует формулам $ML_n(RCOO)_2$, где $n=1$ ($R=C_4H_9$, $M=Mn$); $n=2$ ($R=C_4H_9$, $M=Co, Cu$; $R=C_6H_5$, $M=Ni, Cu, Fe$); $n=3$ ($R=C_4H_9$, $M=Co$; $R=C_6H_5$, $M=Co, Zn$); $n=4$ ($R=C_4H_9$, $M=Ni$; $R=C_6H_5$, $M=Co, Fe$), $NiL_2(C_6H_5COO)_2(C_2H_5OH)_m$, где $m=1, 2$. Семикарбазидные комплексы бензоата кобальта (II) были получены в виде изомеров голубого и розового цветов. Координационные узлы

изучаемых комплексов представлены в табл. 1.

Разложение пероксида водорода осуществляли в нейтральной среде при температурах 20, 30 и 40 °С и начальной концентрации H_2O_2 2 % мас., общий объем раствора 10 мл. Масса катализатора во всех случаях составляла 0.1 г. Все катализаторы — твердые вещества, практически не растворимые в воде и органических растворителях. Каталитическую активность образцов определяли по изменению объема выделившегося кислорода. На рис. 1 представлены примеры кривых раз-

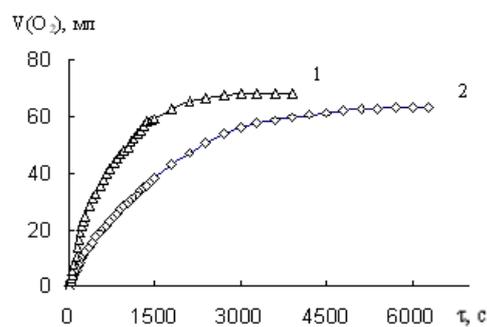


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося кислорода от времени в системах комплекс — H_2O_2 при 40 °С: 1 — $CuL_2(Benz)_2$; 2 — $CuL_2(Val)_2$.

Т а б л и ц а 1

Константы скорости реакции разложения пероксида водорода (k_1 , c^{-1}) в присутствии семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов

Соединение	Брутто-формула	Координационный узел	k_1		
			20 °С	30 °С	40 °С
I	$CoL_2(Val)_2$	Октаэдр $Co(NO)_2O_2$	$(6.08 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$	$(1.28 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$	$(2.40 \pm 0.31) \cdot 10^{-3}$
II	$CoL_3(Val)_2$	Октаэдр $Co(NO)_3$	$(2.96 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(6.15 \pm 0.32) \cdot 10^{-3}$	$(1.32 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$
III	$CoL_3(Benz)_2$ (розовый)	Октаэдр $Co(NO)_3$	$(7.64 \pm 0.59) \cdot 10^{-5}$	$(7.47 \pm 0.08) \cdot 10^{-5}$	$(7.99 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
IV	$CoL_3(Benz)_2$ (голубой)	Тетраэдр CoO_4	$(5.26 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(1.06 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$(2.08 \pm 0.46) \cdot 10^{-3}$
V	$CoL_4(Benz)_2$ (розовый)	Октаэдр CoO_6	$(9.29 \pm 0.95) \cdot 10^{-5}$	$(1.72 \pm 0.42) \cdot 10^{-4}$	$(2.9 \pm 0.83) \cdot 10^{-4}$
VI	$CoL_4(Benz)_2$ (голубой)	Тетраэдр CoO_4	$(4.62 \pm 0.51) \cdot 10^{-5}$	$(1.17 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$	$(2.21 \pm 0.38) \cdot 10^{-4}$
VII	$NiL_4(Val)_2$	Тетраэдр NiO_4	$(6.06 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	$(2.19 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$(4.05 \pm 0.34) \cdot 10^{-4}$
VIII–X	$NiL_2(Benz)_2$, $NiL_2(C_6H_5COO)_2(C_2H_5OH)_m$	Октаэдр $Ni(NO)_2O_2$	$(8.94 \pm 0.59) \cdot 10^{-5}$	$(1.21 \pm 0.54) \cdot 10^{-4}$	$(2.06 \pm 0.77) \cdot 10^{-4}$
XI	$CuL_2(Val)_2$	Псевдотетраэдр $Cu(NO)_2$	$(1.17 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(2.96 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(6.19 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$
XII	$CuL_2(Benz)_2$	Псевдотетраэдр $Cu(NO)_2$	$(1.82 \pm 0.45) \cdot 10^{-4}$	$(4.70 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(1.31 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
XIII	$MnL(Val)_2$	Октаэдр $Mn(NO)_4O_4$	$(3.38 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$	$(9.92 \pm 0.24) \cdot 10^{-3}$	$(1.90 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$
XIV	$FeL_2(Benz)_2$	Тетраэдр $Fe(NO)_2$	$(2.05 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$	$(4.97 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$(8.92 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$
XV	$FeL_4(Benz)_2$	Тетраэдр FeO_4	$(2.00 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	$(3.08 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(4.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$

ложения пероксида водорода в присутствии исследованных катализаторов. Установлено, что даже в нейтральной среде все комплексы, кроме цинкового, ускоряют реакцию разложения H_2O_2 . В отсутствие комплексов пероксид водорода не разлагается.

Порядок реакции определяли методом подстановки [11]. 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. 1.

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. 2).

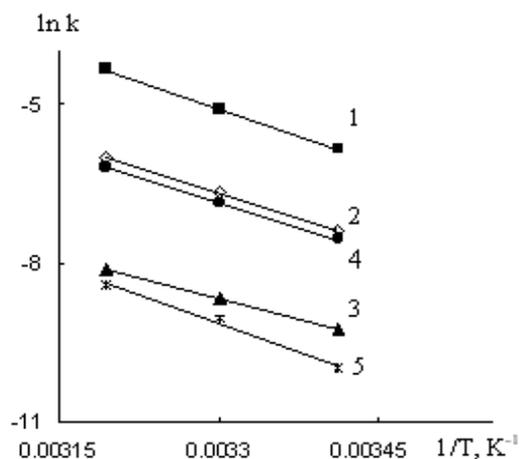
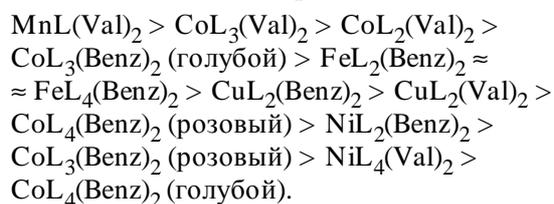


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости разложения H_2O_2 от обратной температуры в системах: 1 — $CoL_3(Val)_2$; 2 — $CoL_2(Val)_2$; 3 — $CoL_4(Benz)_2$ (розовый); 4 — $CoL_3(Benz)_2$ (голубой); 5 — $CoL_4(Benz)_2$ (голубой).

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



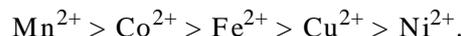
Отсюда можно сделать следующие выводы. В зависимости от катиона-комплексобразовате-

Т а б л и ц а 2

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

Соединение	Формула	E_a , кДж/моль	lgA
I	$CoL_2(Val)_2$	52	6.13
II	$CoL_3(Val)_2$	57	7.62
IV	$CoL_3(Benz)_2$ (голубой)	52	6.06
V	$CoL_4(Benz)_2$ (розовый)	43	3.71
VI	$CoL_4(Benz)_2$ (голубой)	60	6.34
VII	$NiL_4(Val)_2$	73	8.79
VIII	$NiL_2(Benz)_2$	26	0.59
XI	$CuL_2(Val)_2$	64	7.41
XII	$CuL_2(Benz)_2$	75	9.69
XIII	$MnL(Val)_2$	66	9.31
XIV	$FeL_2(Benz)_2$	56	6.34
XV	$FeL_4(Benz)_2$	28	1.36

ля каталитическая активность комплексов в разложении пероксида водорода уменьшается в порядке:



Этот ряд, в общем, коррелирует с редокс-потенциалами соответствующих ионов металлов [12]. Прослеживается также зависимость скорости каталитической реакции от природы и геометрии координационного узла комплексов-катализаторов. Для одного и того же металла скорость разложения пероксида водорода оказывается тем выше, чем больше атомов азота присутствует в координационном узле. Особенно отчетливо это прослеживается на примере образующего наибольшее число соединений кобальта. Исключением является комплекс $CoL_3(Benz)_2$ (розовый), для которого константа скорости разложения пероксида водорода ниже, чем для всех остальных соединений кобальта и к тому же практически не изменяется с температурой. И меньшее значение константы в данном случае, и ее неизменность при увеличении температуры позволяют предположить, что здесь происходит окисление кобальта (II) в кобальт (III), на которое расходуется выделяющийся кислород (поэтому константа скорости ниже) и что это окисление интенсифицируется при нагревании (поэтому константа не растет с температурой). Повышение скорости реакции при увеличении числа атомов азота в координационном узле, очевидно, можно объяснить тем, что на одной из стадий каталитического процесса перок-

сид водорода образует свою связь с комплексообразователем по механизму замещения лигандов, то есть происходит разрыв связи металл—семикарбазид или металл—карбоксилат и образование связи металл— H_2O_2 . Вероятно, связи металл—азот являются менее прочными по сравнению со связями металл—кислород и легче разрушаются, что и способствует большей скорости реакции для координационных узлов с участием азота. В пользу механизма замещения может свидетельствовать и влияние геометрии координационного узла на скорость реакции. В общем, для октаэдрических комплексов скорости реакции выше, а энергии активации ниже, чем для тетраэдрических. Возможно, в октаэдрических комплексах донорные атомы лигандов в аксиальных положениях связаны с металлом несколько менее прочно по сравнению с остальными, поэтому они легче замещаются, что и способствует ускорению реакции. Еще одним аргументом, подтверждающим механизм замещения, может быть то, что для всех металлов-комплексообразователей, кроме меди, валератные соединения проявляют большую каталитическую активность по сравнению с аналогичными бензоатными комплексами. Исходя из величин pK (4.18 для бензойной кислоты и 4.86 для валериановой [13]), можно предполагать, что валерат-анионы в водной среде должны замещаться легче, чем бензоат-анионы.

Константы скорости разложения пероксида водорода в присутствии комплексов никеля, содержащих сольватные молекулы спирта, не отличаются от констант для несольватированного комплекса. Это связано с тем, что спирт не входит во внутреннюю сферу комплексов [9], то есть не оказывает влияния на координационный узел.

То, что одной из стадий каталитического процесса предположительно является замещение лигандов — семикарбазида или карбоксилат-аниона на координированный пероксид водорода, вероятнее всего, связано с протеканием реакции непосредственно на поверхности твердого катализатора, а в приповерхностном тонком слое раствора. Согласно литературным данным [14], при гетерогенном катализе разложения пероксида водорода малые, но не пренебрежимо малые количества твердого катализатора выщелачиваются в раствор, причем выщелачивание возрастает с температурой. Полученные нами закономерности зависимости скорости реакции от природы металлов, анионов, состава и геометрии координа-

ционного узла позволяют предполагать, что каталитическое разложение пероксида водорода в присутствии комплексов валератов и бензоатов $3d$ -металлов с семикарбазидом происходит в приповерхностном слое раствора, в который за счет выщелачивания перешла незначительная часть катализатора.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичну активність семикарбазидних комплексів валератів та бензоатів марганцю (II), заліза (II), кобальту (II), нікелю (II), міді (II) та цинку (II) в розкладі пероксиду водню. Визначено вплив на каталітичну активність комплексів природи металу—комплексоутворювача і ацидоліганду та будови координаційного поліедру.

SUMMARY. Manganese (II), iron (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) valerates and benzoates semicarbazide complexes catalytic activity in hydrogen peroxide decomposition has been studied. The effect of the metal and acidoligand nature, and the coordination polyhedron structure on the complexes catalytic activity has been defined.

1. *Присяжнюк А.И., Кокишарова Т.В.* // Координационная химия. -1993. -**19**, № 8. -С. 587—595.
2. *Присяжнюк А.И., Кокишарова Т.В.* // Там же. -1994. -**20**, № 4. -С. 243—255.
3. *Стрелко В.В., Глуховский П.В., Картель Н.Т.* // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 10. -С. 677—681.
4. *Тиунов Л.А., Кустов В.В.* Продукты метаболизма при радиационных поражениях. -М.: Атомиздат, 1980.
5. *Кокишарова Т.В., Сейфуллина И.И.* // Журн. общ. химии. -1997. -**67**, № 2. -С. 177—179.
6. *Кокишарова Т.В.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 4. -С. 91—93.
7. *Кокишарова Т. В., Птащенко А.А., Маслеева Н.В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2002. -**38**, № 4. -С. 257—261.
8. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968. -С. 378, 379.
9. *Кокишарова Т.В., Гриценко И.С., Стоянова И.В.* // Журн. общ. химии. -2006. -**76**, № 6. -С. 901—909.
10. *Кокишарова Т.В., Гриценко И.С.* // Вісн. ОНУ. Сер. Хім. -2005. -**10**, № 8. -С. 40—48.
11. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия. -М.: Высш. шк., 1967. -С. 328.
12. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
13. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
14. *Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G.* // Catal. Today. -2000. -**55**. -Р. 61—69.