

cas which differ by porosity and content of amino groups was investigated. The optimal conditions of chemical reaction between tosyl- β -cyclodextrins and amino propyl groups of silica's surface were established. The side reaction (formation of Schiff bases) occurs simultaneously with chemical immobilization of tosyl- β -cyclodextrins on the surface of aminopropylsilicas.

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 1977—1996.
3. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
4. Uekama K., Hirayama F., Irie T. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2045—2076.
5. Breslow R., Zhang B. // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -**118**, № 35. -P. 8495—8496.
6. Maccarrone G., Rizzarelli E., Vecchio G. // Polyhedron. -2002. -**21**. - P. 1531—1536.
7. Lecnik O., Schmid M.G., Kappe C.O., Gubitz G. // Electrophoresis. -2001. -**22**. -P. 3198—3202.
8. Martel B., Leckchiri Y., Pollet A., Morcellet M. //

- Eur. Polym. J. -1995. -**31**, № 11. -P. 1083—1088.
9. Phan T.N.T., Vacquet M., Morcellet M. // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**. -P. 117—125.
 10. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
 11. Gao X.M., Tong L.H., Inoue Y., Tai A. // Synthetic Communications. -1995. -**25**, № 5. -P. 703—710.
 12. Yamamura H., Fujita K. // Chem. Pharm. Bull. -1991. -**39**, № 10. -P. 2505—2508.
 13. Gong Y., Xue G., Bradshaw J.S. et al. // J. Heterocyclic Chem. -2001. -**38**. -P. 1317—1321.
 14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
 15. Duncan A.B.F., Gordy W., Jones R. N. et al. Chemical Applications of Spectroscopy / Ed. W. West. -New York: Interscience Publishers, 1956.
 16. Smith A.L. Applied Infrared Spectroscopy. -New York: John Wiley and Sons, 1979.
 17. Ternay A.L. Contemporary Organic Chemistry. - Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1979.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
Университет Сюррей, Великобритания

Поступила 12.05.2004

УДК 546.562:547.288.3 + 544.472.3:546.262.3-91

В.К. Яцимирський, Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб, В.Ф. Шульгін, І.В. Кузьмич, К.Д. Мельникова
КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ (II)
З АЦИЛДИГІДРАЗОНАМИ ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

Досліджено каталітичну активність масивних і нанесених на SiO_2 біадерних комплексів міді (II) з ацилдігідразонами трифторацетилацетону в реакції окиснення СО. Методами ДТА, ЕПР і ЕСДВ встановлено залежність каталітичної активності комплексних сполук міді від ступеня розкладання комплексів та зміни валентного і координаційного стану йонів міді в ході каталітичної реакції. Показано, що активні центри досліджених каталізаторів містять йони Cu (II) з плоскочватратною геометрією та йони Cu (I) у певному співвідношенні.

Мідьвмісні каталізатори останнім часом привертають велику увагу при вивченні багатьох каталітичних реакцій [1—6], зокрема, реакції окиснення монооксиду вуглецю — однієї з найважливіших реакцій екологічного каталізу. Особливий інтерес при цьому викликають мідьвмісні цеолітні каталізатори, що пов'язано з можливістю реалізації в цих системах певного валентного і координаційного стану йонів міді. Проведене нами раніше вивчення каталітичних властивостей мідьвмісних цеолітів Cu/ZSM-5 і Cu/еріоніту в реакції окиснення СО [7] показало, що різниця в каталітичній актив-

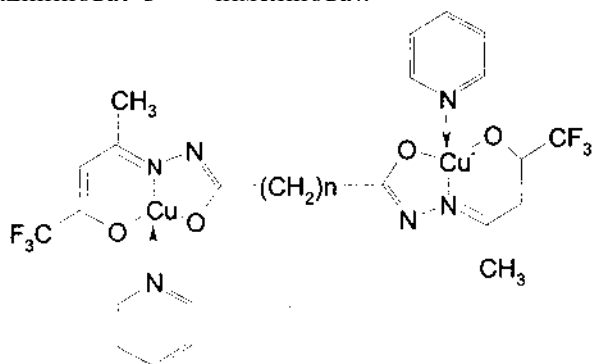
ності цих цеолітних систем обумовлена особливостями стану фіксованих в них катіонів міді. Було встановлено, що в складі активних центрів мідьвмісних цеолітів містяться як катіони Cu^{2+} , так і катіони Cu^+ . При цьому, згідно з ЕПР спектрами, у випадку більш активної системи Cu/ZSM-5 реалізується значна спінова обмінна взаємодія між йонами міді, що, можливо, обумовлене наявністю поліадерних асоціатів йонів Cu^{2+} у ньому.

Слабка обмінна взаємодія між парамагнітними центрами, яка реалізується за рахунок делокалізації спінової густини через ланцюжок

© В.К. Яцимирський, Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб, В.Ф. Шульгін, І.В. Кузьмич, К.Д. Мельникова, 2005

σ -зв'язків поліметиленового місточка, була зафіксована методом ЕПР для біядерних комплексів міді (II) з тридентатними біциклічними лігандами, з'єднаними між собою поліметиленовими місточками [8—12], зокрема, з ацилдигідрозонами фторованих β -дикетонів.

У даній роботі описані результати дослідження каталітичної активності в реакції окиснення CO біядерних комплексів міді (II) з ацилдигідрозонами трифторацетилацетону загальної формули $[\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}]$ (де H_4L^n — ацилдигідрозон трифторацетилацетону і аліфатичної дикарбонової кислоти, n — число метиленових ланок у вуглеводневому радикалі кислоти: 1 — малінова; 2 — янтарна; 3 — глутарова; 4 — алипінова; 5 — пімелінова):



Біядерні комплекси міді (II) з ацилдигідрозонами трифторацетилацетону отримані за методикою [12], яка аналогічна розробленій раніше для ацетилацетону [9]. Ацилдигідрозони трифторацетилацетону синтезовані при конденсації дигідразидів відповідних дикарбонових кислот з трифторацетилацетоном. Для цього до суспензії 10 ммоль дигідразиду в 50 мл метанолу додавали 20 ммоль трифторацетилацетону. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі 48 год. Для одержання комплексу до отриманого розчину додавали розчин 20 ммоль ацетату міді (II) в мінімальному об'ємі 20 %-го аміаку. Вилучений осад витримували 24 год під маточним розчином, відфільтровували, промивали водою і етиловим спиртом. Отримані комплекси висушували спочатку на повітрі, а потім в ексікаторі над CaCl_2 . Комплекси з піридином одержані випаровуванням піридинового розчину аміачних аддуктів при кімнатній температурі.

Для отримання нанесених каталізаторів в якості носія використовували діоксид кремнію (силохром С-120 з питомою поверхнею $112 \text{ м}^2/\text{г}$). Нанесені каталізатори одержані методом просо-

чування носія із розчинів комплексів міді в піридині. Вихідна кількість комплексу міді $[\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}]$ в нанесеному каталізаторі складала 0.25 г на 1 г носія.

Каталітичну активність масивних та нанесених каталізаторів на основі біядерних комплексних сполук міді (II) в реакції окиснення монооксиду вуглецю вивчали в проточному реакторі з хроматографічним контролем складу реакційної суміші. Аналіз газів (O_2 , CO , CO_2) проводили з використанням детектора по теплопровідності. Каталітичну активність досліджували при атмосферному тиску в інтервалі температур $20\text{—}300 \text{ }^\circ\text{C}$ в реакційній газовій суміші з надлишком кисню ($1\% \text{ CO} + 20\% \text{ O}_2 + 79\% \text{ He}$). Витрата газової суміші складала 0.1 л/хв . Наважка каталізатора була 0.25 г .

Дослідження каталітичної активності нанесених каталізаторів проводили після попереднього тренування зразків при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ на повітрі протягом 1 год. Співставлення каталітичної активності зразків здійснювали за температурними залежностями ступеня перетворення CO і температурами, при яких досягались 20-, 30-, 45- і 100% -й ступінь перетворення CO в CO_2 ($T_{20\%}$, $T_{30\%}$, $T_{45\%}$ і $T_{100\%}$).

Термогравіметричне дослідження біядерних комплексів міді проводили на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Температуру в печі підвищували з лінійною швидкістю $2.5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ в інтервалі $25\text{—}500 \text{ }^\circ\text{C}$; еталон — прожарений оксид алюмінію. Спектри ЕПР записані на спектрометрі PC100.X фірми ADANI в X-діапазоні з частотою СВЧ випромінювання 9480 МГц . Спектри ЕПР реєстрували для зразків у полікристалічному стані і в розчинах у хлороформі при температурах $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Контроль магнітного поля здійснювали за ядерним магнетометром. Електронні спектри дифузного відбиття були записані на спектрометрі Specord M-40 в інтервалі $12000\text{—}32000 \text{ см}^{-1}$.

Вивчення каталітичної активності біядерних комплексів міді в реакції окиснення CO показало, що в реакційній газовій суміші, збагаченій киснем, сполуки $[\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}]$ виявляють високу каталітичну активність при температурах $150\text{—}250 \text{ }^\circ\text{C}$. Залежності ступеня перетворення CO від температури для отриманих комплексних сполук міді (II) в першому і в другому циклах наведені в табл. 1.

Як видно з наведених даних, на температурних залежностях при підвищенні температури для каталізаторів $[\text{Cu}_2\text{L}^n] \cdot 2\text{Py}$ спостерігається

Т а б л и ц я 1

Термічна стійкість і каталітична активність комплексних сполук міді $\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}$

Комплекс	$\Delta m, \%$	$T_{\text{DTA}}^{\text{min}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$T_x\%, \text{ }^\circ\text{C}$ (I цикл каталізу)				$T_{100\%}, \text{ }^\circ\text{C}$ (II цикл)
			$x=20$	$x=30$	$x=45$	$x=100$	
$[\text{Cu}_2\text{L}^1 \cdot \text{Py} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	15.5	110–185	195	210	228	240	220
$[\text{Cu}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{Py}]$	22.6	180–225	185	193	198	202	249
$[\text{Cu}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{Py}]$	22.2	130–180	135	145	146	150	155
$[\text{Cu}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{Py}]$	21.7	165–202	170	183	195	222	208
$[\text{Cu}_2\text{L}^5 \cdot 2\text{Py}]$	21.3	145–210	153	158	165	169	169

стрибокподібне збільшення ступеня перетворення СО. Крім цього, при подальшому зниженні температури спостерігається гістерезис швидкості реакції, що може свідчити про зміну стану поверхні каталізатора в ході каталітичної реакції.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу (табл. 1) досліджених біядерних комплексів міді (II), в інтервалі температур 110–250 °С відбувається виділення води (для комплексу на основі ацилдигідрозона малонової кислоти) і відщеплення молекул піридину. Різке збільшення втрати маси (Δm) на кривих ТГ та наявність екзотермічних піків на кривих ДТА при температурах вище 250 °С пов'язане з розкладом комплексів.

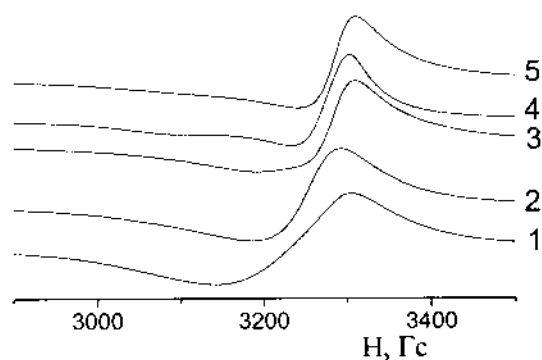
Співставлення температур, що відповідають 20, 30, 45 і 100 %-му перетворенню СО в каталітичній реакції і температур десольватації досліджених комплексів міді, які відповідають втраті маси на кривій ТГ за рахунок відщеплення молекул піридину, показало, що для всіх каталізаторів різке підвищення ступеня перетворення СО пов'язане з частковим або повним відривом лігандів ($T=110\text{--}225\text{ }^\circ\text{C}$). При цьому у випадку каталізаторів Cu_2L^1 і Cu_2L^4 повне перетворення СО фіксується при температурах вищих, ніж температури відщеплення лігандів, що свідчить про частковий розклад цих комплексів одночасно з десольватацією в ході каталітичної реакції. Належить відмітити більш високу каталітичну активність комплексів $\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}$ ($n=2, 3, 5$) при співставленні її з активністю координаційних сполук, які частково розклалися, що може обумовлюватися наявністю координаційно-ненасичених катіонів міді (II). Найбільшу каталітичну активність в реакції

окиснення СО має комплекс $\text{Cu}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{Py}$. Температура повного перетворення СО для нього складає 150 °С.

Різниця в каталітичній активності досліджених систем з $n=1\text{--}5$ спостерігається і при випробуванні їх в циклічному режимі роботи: проведення другого циклу каталізу на комплексі Cu_2L^2 приводить до зменшення його активності на відміну від Cu_2L^1 і Cu_2L^4 , для яких спостерігається підвищення активності. Слід відзначити стійку каталітичну активність сполук Cu_2L^3 і Cu_2L^5 у багатоцикловому режимі роботи каталізатора.

Різний характер виявлення активності досліджених сполук у першому циклі каталізу і в багатоцикловому режимі роботи може бути також обумовлений, окрім різної термічної стійкості, зміною координаційного і валентного стану йонів міді в ході каталітичної реакції. Електронний стан йонів міді в масивних каталізаторах на основі біядерних комплексних сполук міді (II) до і після каталізу вивчено методами ЕПР і ЕСДВ. Спектри ЕПР полікристалічних зразків (рисунок) мають форму обмінно-звуженої асиметричної лінії, що вказує на наявність у полікристалічних зразках обмінної взаємодії між сусідніми йонами міді (II).

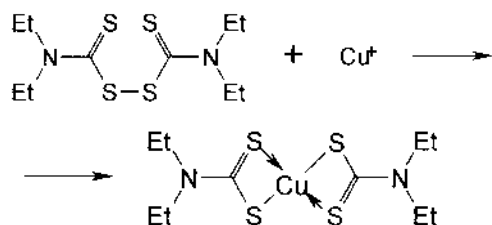
У спектрах дифузного відбиття вихідних комплексів міді присутні смуги поглинання при 17000–17500 і 27000–28000 cm^{-1} . Відомо [13],



Спектри ЕПР біядерних комплексів міді (II) з ацилдигідрозонами трифторацетилацетону $\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}$, що одержані з аліфатичних дикарбонових кислот: 1 — малонової; 2 — янтарної; 3 — глутарової; 4 — адипінової; 5 — пімелінової.

що поглинання в області до 20000 см^{-1} характерне для плоскоквдратних хромофорів CuN_2O_2 (симетрія D_{2h}), тому менш інтенсивні смуги поглинання при $17000\text{—}17500\text{ см}^{-1}$ відносяться до $d-d$ переходів у плоско-квдратних комплексах міді (II). Більш інтенсивні смуги поглинання в області $27000\text{—}28000\text{ см}^{-1}$ відповідають смугам переносу заряду.

Прояви слабкої обмінної взаємодії між парамагнітними центрами фіксуються в спектрах ЕПР зразків Cu_2L^n і після каталізу — про це свідчить незмінність форми спектрів ЕПР. Проте інтенсивність спектрів після каталізу значно знижується. Причиною цього може бути часткове відновлення йонів міді Cu^{2+} до Cu^+ в ході каталізу. Дійсно, проведена після каталізу якісна реакція на наявність йонів Cu (I) у зразках з розчином тетраетилтіурамдисульфїду в хлороформі дозволила отримати характерний ЕПР спектр діетилдитіокарбамату Cu (II), що свідчить про часткове відновлення Cu (II) до Cu (I) у процесі каталізу.



Електронні спектри досліджених зразків після проведення каталітичної реакції суттєво змінюються і мають дифузний характер, що може свідчити про утворення кластерів, які містять мідь (II) і мідь (I).

Для вивчення впливу валентного і координаційного стану йонів міді на формування активних центрів і каталітичну активність в реакції окиснення CO комплексних сполук міді на основі ацилдигідрозонів трифторацетилацетону були досліджені каталізатори на їх основі, нанесені на SiO_2 .

Дослідження каталітичної активності нанесених на сілохром біядерних комплексів міді, попередньо сформованих при $250\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$, показало, що порівняно з вихідними комплексами нанесені системи мають меншу каталітичну активність (табл. 2). Температури повного перетворення для нанесених каталізаторів вище, інколи значно, що може бути обумовлено частковим розкладом органічної частини комплексних сполук у процесі формування зразків. Порівняно низька каталітична активність

Т а б л и ц я 2

Каталітична активність нанесених каталізаторів $[\text{Cu}_2\text{L}^n\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$

Комплекс	$T_{100\%},\text{ }^\circ\text{C}$	
	I цикл	II цикл
$[\text{Cu}_2\text{L}^1\cdot\text{Py}\cdot\text{H}_2\text{O}]/\text{SiO}_2$	248	244
$[\text{Cu}_2\text{L}^2\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$	293	306
$[\text{Cu}_2\text{L}^3\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$	181	180
$[\text{Cu}_2\text{L}^4\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$	237	284
$[\text{Cu}_2\text{L}^5\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$	291	295

нанесених каталізаторів може бути викликана також відносно низьким вмістом йонів міді (II) при переважному вмісті йонів Cu^+ , отриманих при відновленні йонів міді Cu^{2+} в ході каталітичної реакції.

Слід відзначити, що, як і у випадку масивних каталізаторів, для нанесених зразків максимальну активність має $\text{Cu}_2\text{L}^3/\text{SiO}_2$. Це дозволяє передбачити, що більш висока каталітична активність даного комплексу може бути обумовлена оптимальною відстанню $\text{Cu}\dots\text{Cu}$.

Таким чином, проведене дослідження показало, що біядерні комплекси міді (II) проявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення CO , яка контролюється їх термічною стійкістю та наявністю слабкої обмінної взаємодії. Наявність гістерезису на кривих ступеня перетворення від температури свідчить про зміну складу і стану поверхні каталізатора в ході каталітичної реакції. При цьому встановлено, що температура повного перетворення залежить від числа метиленових кілець у вуглеводневому радикалі аліфатичної дикарбонової кислоти в $[\text{Cu}_2\text{L}^n\cdot 2\text{Py}]$.

Методами ЕПР і ЕСДВ вивчено електронний стан йонів міді в масивних і нанесених каталізаторах, а також досліджено вплив валентного і координаційного стану йонів міді на формування активних центрів і каталітичну активність у реакції окиснення CO . Співставлення каталітичної активності масивних і нанесених каталізаторів показало, що сприятливими для каталізу є активні центри, які містять йони міді в різних валентних станах — Cu (II) з плоскоквдратною геометрією та йони міді Cu (I) при певному співвідношенні Cu (II)/ Cu (I).

РЕЗЮМЕ. Исследована каталитическая активность массивных и нанесенных на SiO_2 биядерных комплек-

сов меди (II) с ацилдигидразами трифторацетил-ацетона в реакции окисления CO. Методами ДТА, ЭПР и ЭСДО установлена зависимость каталитической активности комплексных соединений меди от степени разложения комплексов и изменения валентного и координационного состояния ионов меди в ходе каталитической реакции. Показано, что активные центры исследованных катализаторов содержат ионы Cu (II) с плоскоквадратной геометрией и ионы Cu (I) в определенном соотношении.

SUMMARY. Catalytic activity of massive and supported on the base of SiO₂ the binuclear copper (II) complexes with acyldihydrazons of trifluoroacetylacetone was investigated for CO oxidation. The dependence of catalytic activity of copper complex compounds from degree of decomposition complexes and change of valence and coordination state of copper ions during catalytic reaction was established by DTA, EPR and ESDR methods. It was shown, that active centers of investigated catalysts contain ions of Cu (II) with square planar geometry and ions of Cu (I) in certain relation.

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980.
2. Anpo M., Matsuoka M., Shioya Y. et al. // J.

- Phys.Chem. -1994. -98. -P. 5744.
3. Oleksenko L.P., Telbiz G.M., Yatsimirsky V.K., Kuzmich I.V. // Adsorption Science & Technology. -1999. -17, № 7. -P. 545—555.
 4. Kucherov A.V., Slinkin A.A., Goryashenko S.S. et al. // J. Catal. -1989. -118, № 3. -P. 459.
 5. Ионе К.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. -1976. -№ 4. -С. 74—78.
 6. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. // Успехи химии. -1983. -52, № 12. -С. 1921—1973.
 7. Олексенко Л.П., Кузьмич И.В., Яцимирский В.К., Зуб В.Я. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 5. -С. 301—306.
 8. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // Неорганические материалы. -1994. -30, № 11. -С. 1424—1428.
 9. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -303. -С. 139—144.
 10. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. // Журн. неорганической химии. -2000. -45, № 6. -С. 1010—1015.
 11. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Э.А., Ракитин Ю.В. // Изв. РАН. Сер. хим. -2001. -№ 5. -С. 777—783.
 12. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др. // Там же. -2001. -№ 4. -С. 585—589.
 13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир. -1987. -Т. 2.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Таврійський національний університет

Надійшла 21.05 2004

УДК 544.77.051.7

О.О. Стрельцова, О.В. Волювач

РОЗЧИННІСТЬ *n*-ДЕКАНУ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ПАР

Вивчено фізико-хімічні закономірності процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах катіонних і аніонних ПАР у широкій області їх концентрацій. Показано доцільність використання формального кінетичного рівняння реакції другого порядку для опису кінетики процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах індивідуальних ПАР у "предміцелярній" області. Розраховано константи розподілу *n*-декану між міцелами і водою, а також вільну енергію Гіббса сольобілізації.

Питання про вплив природи і концентрації поверхнево-активних речовин (ПАР) на розчинність практично нерозчинних у воді алканів, на жаль, поки що до кінця не вирішено [1]. Дослідження процесу розчинення насичених вуглеводнів у водних розчинах ПАР необхідно не тільки для подальшого розвитку теорії розчинення речовин, але і дуже важливо в прикладному аспекті, зокрема для пошуку ефективного фізико-хімічного методу вилучення поверхнево-активних забруднювачів із стічних

вод, видобутку газу з природних газових гідратів, третинного видобутку нафти з виснажених шарів [2, 3].

Метою даної роботи було вивчення основних фізико-хімічних закономірностей процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах індивідуальних йоногенних ПАР.

Як об'єкти дослідження були використані катіонні (броміди алкілпіридинію — БАП) і аніонні (алкілсульфати натрію — АСН) ПАР з числом атомів вуглецю у вуглеводневому ра-

© О.О. Стрельцова, О.В. Волювач, 2005