2. *Писаренко Л.М.* // Там же. -1999. -№ 5. -С. 890—895.
3. *Прокофьев А.И.* // Успехи химии. -1999. -**68**, № 9. -С. 806—816.
4. *Князева М.С., Стадникова М.В.* // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо. -1960. -№ 6. -С. 182—184.
5. *Wallher J., Heinz H.Z.* // Elektrochem. -1962. -**66**, № 10. -P. 814—823.
6. *Audubert R.* // Trans. Faraday Soc. -1939. -**35**. -P. 197.
7. *Мелузова Г.Б., Белова Л.А., Воронков В.Г.* // Журн. физ. химии. -1970. -**44**. -С. 1328—1330.
8. *Slawinska D., Lichszteld K., Michalska T.* // Polish J. Chem. -1978. -**52**. -P. 1729—1741.
9. *Казаков В.П., Дмитриева Е.В.* // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 2. -С. 410—413.
10. *Slawinska D., Lichszteld K., Michalska T.* // II-nd Polish. Conf. Luminescence, N. Copernicus Univ. Torun. -1974. -№ 2. -P. 113.
11. *Plotnikov I.* // Allgemeine Photochem. -1936. -P. 247.
12. *Trautz M., Schorigin P., Wissensch A.* // Photographie Photochem. -1905. -№ 3. -P. 121.
13. *Lenard P., Wolf M.* // Ann. Phys. Chem. -1888. -**34**. -P. 948.
14. *Опейда И.А., Шендрик А.Н., Качурин И.О. и др.* // Кинетика и катализ. -1994. -**35**, № 1. -С. 38—44.
15. *Schafer F.Q., Buettner G.R.* // Free Radicals Biology and Medicine. -2001. -**30**, № 11. -P. 1191—1212.
16. *Опейда И.А., Шендрик А.Н.* // Укр. хим. журн. -1982. -**48**. -С. 713—716.
17. *Brunmark A., Cadenas E.* // Free Radical Biology and Medicine. -1989. -**7**. -P. 435—477.
18. *Roginsky V.A., Pisarenko L.M., Bors W., Michel Ch.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1999. -P. 871—876.
19. *Roginsky V., Barsukova T.* // Ibid. -2000. -P. 1575—1582.
20. *Jarabak R., Harvey R.G., Jarabak J.* // Archives of Biochemistry and Biophysics. -1997. -**339**, № 1. -P. 92—98.
21. *Heinis T., Chowdhury S., Scott S.L., Kebarle P.* // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -№ 110. -P. 400—407.
22. *Marks J., Comita P.B., Brauman J.I.* // Ibid. -1985. -№ 107. -P. 3718—3726.
23. *Fukuda E.K., McIver R.T.Jr.* // Ibid. -1985. -**107**. -P. 2291—2297.
24. *Alegria A.E., Lopez M., Guevara N.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -**92**, № 24. -P. 4965—4968.
25. *Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И.* // Успехи химии. -1991. -**60**, № 11. -С. 2373—2411.
26. *Scurlock R., Rougee M., Bensasson R.V.* // Free Radicals Res. Commun. -1990. -**8**. -P. 251—258.
27. *DeVries S., Berden J.A., Slater E.S.* // FEBS. Lett. -1980. -**122**. -P. 143—148.
28. *Sawyer D.T., Valentine J.S.* // Acc. Chem. Res. -1981. -№ 14. -P. 393—400.
29. *Mochizuki M., Yamazaki S., Kano K.* // Biochem. Biophis. Acta. -2002. -№ 1569. -P. 35—44.
30. *Сычев А.Я., Исак В.Г.* // Успехи химии. -1995. -**64**, № 12. -С. 1183—1209.
31. *Murklund S., Marklund G.* // Eur. J. Biochem. -1976. -**47.** -P. 469.
32. *Khan A.U., Kasha M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. -1994. -**91**. -P. 12365—12367.
33. *Аллабуттаев К.А., Васильев Р.Ф., Вичутинский А.А., Русина И.Ф.* // Биолюминесценция (мат. симп.). -1964. -С. 8.
34. *Шендрик А.Н., Качурин И.О., Опейда И.А.* // Теорет. и эксперим. химия. -1994. -**30**, № 2. -С. 103—107.
35. *Нассар М., Николаевский А.Н., Шендрик А.Н., Опейда И.А.* // Доп. НАН України. -2002. -С. 166—171.
36. *Lin J.-M., Hobo T.* // Anal. Chem. Acta. -1996. -**323**. -P. 69.
37. *Lin J.-M., Yamada M.* // Anal. Chem. -1999. -**71**. -P. 1760.

Донецкий национальный университет

Поступила 15.12.2008

УДК 541.49:542.97

В.Е. Диюк, А.А. Горлова, В.Г. Маханькова, Г.К. Чеботько, А.Н. Савицкая, В.Н. Кокозей

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗНОМЕТАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu^{II}/Mn^{II} С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА *

Показано, что разнометальные соединения $[Cuen_2][MnCl_4]$, $[Cu(phen)_2Cl]_2[MnCl_4]$ и $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ являются эффективными катализаторами реакции разложения пероксида водорода. Активность этих соединений во время реакции существенно уменьшается, что объясняется их разложением под действием реакционной среды. Предложена математическая модель процесса, позволяющая рассчитать эффективные кон-

* Работа выполнена при частичной поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований.

© В.Е. Диюк, А.А. Горлова, В.Г. Маханькова, Г.К. Чеботько, А.Н. Савицкая, В.Н. Кокозей , 2009

станты процессов разложения H_2O_2 и дезактивации катализатора. Особенностью разложения пероксида в присутствии $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ является индукционный период, который объясняется наличием тиоционатных групп в составе комплекса. Рассчитаны константы всех стадий процесса, а также энергии активации для температурного интервала 288—303 К.

Комплексные соединения переходных металлов, содержащие два и более металлических центра с разной электронной конфигурацией, являются перспективными катализаторами и могут использоваться в различных гомогенно-каталитических процессах [1]. Эти соединения также могут выступать прекурсорами при получении систем с заданным распределением металлических центров на поверхности твердого тела. Подобные комплексы были использованы для получения катализаторов восстановления кислорода для воздушных электродов химических источников тока [2], а также полимерных композитов, проявляющих фотоадсорбционные, электро- и фотофизические свойства [3].

Продолжая исследовать каталитическую активность разнометальных соединений (РМС) с целью поиска эффективных катализаторов, мы изучили каталитические свойства соединений $[Cuen_2]\cdot[MnCl_4]$, $[Cu(phen)_2Cl]_2[MnCl_4]$ и $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ в реакции разложения пероксида водорода.

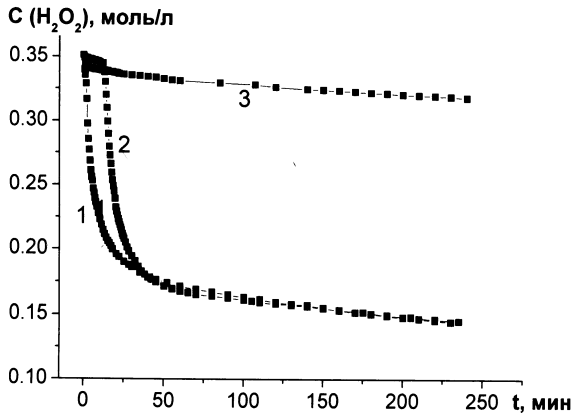
Исследованные РМС были получены по методикам [4, 5]. Реакцию разложения пероксида водорода изучали газометрическим методом [6] в температурном интервале 288—303 К. Температуру реакционной смеси определяли с точностью ± 0.1 К, температуру окружающей среды — с точностью ± 0.2 К, объем выделяющегося при реакции кислорода — с точностью 0.05 мл. Начальная концентрация H_2O_2 составляла 0.09—0.72 моль/л, концентрация комплекса — 1.63—6.5·10^{-4} моль/л. Концентрацию исходных растворов H_2O_2 периодически контролировали методом перманганатометрического титрования.

Концентрацию пероксида водорода в любой момент времени определяли по формуле:

$$c_{H_2O_2} = \frac{2\Delta V}{V_p} \cdot \frac{P}{RT}, \qquad (1)$$

где $\Delta V = V_{max} - V$ — разница максимального и текущего объема выделившегося кислорода соответственно; V_p — объем реакционной смеси (15.5 мл); P — атмосферное давление; R — универсальная газовая постоянная; T — температура окружающей среды.

На рисунке в качестве примера приведены



Типичные кинетические зависимости разложения (T= =298 К) пероксида водорода (0.36 моль/л) в присутствии РМС (3.25·10^{-4} моль/л): *1* — $[Cuen_2][MnCl_4]$; *2* — $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$; *3* — $[Cu(phen)_2Cl]_2[MnCl_4]$.

типичные зависимости концентрации H_2O_2 в присутствии исследованных РМС от времени. Наибольшую каталитическую активность проявляет $[Cuen_2][MnCl_4]$, а $[Cu(phen)_2Cl]_2[MnCl_4]$ в исследованном концентрационном интервале не активно. Характерной особенностью данной реакции является неполное разложение пероксида водорода: для $[Cuen_2][MnCl_4]$ степень превращения H_2O_2 составляет 44—72 %, для $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ реакция проходит на 48—83 % и осложняется довольно длительным (почти 13 мин) индукционным периодом.

Неполное прохождение реакции связано с распадом РМС и сопровождается изменением цвета реакционной среды с синего на желтый с последующим выделением нерастворимого продукта в виде слабо окрашенного налета желтого цвета на стенках реактора. Изменение цвета раствора по времени совпадает с окончанием быстрого участка реакции, причем повторное добавление РМС к этой реакционной смеси ведет к практически полному разложению H_2O_2.

При исследовании электропроводности подобных систем до и после реакции [7] было показано, что наиболее вероятной причиной неполного протекания реакции является разложение РМС с образованием нерастворимого гидроксида меди (I) по уравнению:

$$2[CuL_n]^{2+} + 3H_2O_2 = 2CuOH + 2nL + \\ + 2O_2 + 4H^+ . \quad (2)$$

Таким образом, кинетика разложения H_2O_2 осложняется необратимым ингибированием катализатора (дезактивацией под действием H_2O_2). Интерпретация такого сложного процесса требует привлечения адекватных математических моделей [8], основанных на представлениях о существовании в реакционной среде форм катализатора различной активности с возможностью их превращений.

Часто используемый [9—11] метод начальных скоростей не учитывает процессов эволюции катализатора в реакционной среде и не может применяться как основной метод исследования кинетики каталитических процессов такого типа.

Процесс каталитического разложения пероксида водорода можно описать, используя следующую кинетическую схему:

$$H_2O_2 + Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z{\cdot}H_2O_2 \xrightarrow{k_2} H_2O + O_2 + Z , \quad (3)$$

где Z — свободный катализатор; $Z{\cdot}H_2O_2$ — комплекс пероксида водорода с катализатором.

Для описания каталитической реакции первого порядка, сопровождающейся образованием в заметном количестве промежуточного соединения между катализатором и реагентом [8], справедливо кинетическое уравнение, в данном случае приобретающее вид:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{H_2O_2}}{1 + K_M^{-1} c_{H_2O_2}} , \quad (4)$$

где $c_{H_2O_2}$ — концентрация пероксида водорода; c_c — концентрация катализатора; k_2 — константа скорости второй стадии схемы (3); K_M — константа Михаэлиса–Ментен.

Уравнение (4) в зависимости от соотношения констант первой и второй стадии схемы (3) может быть преобразовано. Если K_M мала (равновесие первой стадии смещено в сторону образования комплекса катализатор—реагент), то $K_M^{-1} c_{H_2O_2} >>> 1$ и уравнение (4) можно записать так:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = k_2 c_c . \quad (5)$$

В этом случае скорость реакции не зависит от концентрации пероксида.

Если K_M велика (катализатор преимущественно находится в свободном состоянии), то $K_M^{-1} \cdot c_{H_2O_2} << 1$ и уравнение (4) преобразуется в равенство:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = k_2 K_M^{-1} c_c c_{H_2O_2} , \quad (6)$$

которое является уравнением первого порядка по пероксиду водорода.

Процесс необратимой дезактивации катализатора, вследствие незначительной его концентрации в растворе, можно считать реакцией первого порядка по катализатору:

$$c_i \xrightarrow{k_d} c_f , \quad (7)$$

где c_i и c_f — начальная (более активная) и конечная (менее активная) формы катализатора соответственно; k_d — константа скорости дезактивации катализатора.

Уравнения (5) и (6) с учетом необратимой дезактивации катализатора (7) имеют вид:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = k_2 c_0 e^{-k_d\tau} + k_2' c_0 (1 - e^{-k_d\tau}) = \\ = k_{0i} e^{-k_d\tau} + k_{0f} (1 - e^{-k_d\tau}) ; \quad (8)$$

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = k_2 K_M^{-1} c_0 c_{H_2O_2} e^{-k_d\tau} + k_2' K_M^{-1} c_0 c_{H_2O_2} \cdot \\ \cdot (1 - e^{-k_d\tau}) = k_{1i} c_{H_2O_2} e^{-k_d\tau}) + \\ + k_{1f} c_{H_2O_2} (1 - e^{-k_d\tau}) , \quad (9)$$

где k_{0i}, k_{0f}, k_{1i} и k_{1f} — эффективные константы; c_0 — начальная концентрация катализатора.

Уравнения (8) и (9) являются математическими моделями, описывающими разложение H_2O_2 с участием двух форм катализатора. Эти уравнения, в дальнейшем называемые моделью 0 и моделью 1 (по значению порядка по пероксиду водорода), соответственно, в интегральной форме имеют вид:

$$c_{H_2O_2} = c^0_{H_2O_2} - k_{0f}\tau - \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} + \\ + \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} \cdot e^{-k_d\tau} ; \quad (10)$$

$$\ln c_{H_2O_2} = \ln c^0_{H_2O_2} - k_{0f}\tau - \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} + \\ + \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} \cdot e^{-k_d\tau} . \quad (11)$$

Константы k_{0i}, k_{1i} и k_{0f}, k_{1f} могут быть использованы для сравнения каталитической актив-

Таблица 1

Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии $[Cuen_2][MnCl_4]$ и $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ при различной начальной концентрации H_2O_2 (концентрация катализатора — $3.25\cdot10^{-4}$ моль/л)

$c^0_{H_2O_2}$, моль/л	α, %	$\tau_{инд}$, мин	k_{1i}/c_0, л/моль·мин	$k_d\cdot10^2$, мин$^{-1}$	k_{1k}/c_0, л/моль·мин	$k_{1i}/k_d\cdot c_0\cdot10^{-3}$, л/моль	$\sigma^*\cdot10^5$	n
				$[Cuen_2][MnCl_4]$				
0.18	72	—	196.0	10.6	7.2	1.8	2.8	400
0.36	61	—	182.6	11.8	3.9	1.5	9.4	680
0.54	41	—	173.4	14.9	5.4	1.2	4.6	680
0.72	44	—	177.2	14.1	4.2	1.3	3.9	970
				$[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$				
0.09	83	122	130.5	6.4	2.6	2.0	1.2	230
0.18	62	40.5	143.1	7.1	4.3	2.0	6.6	340
0.36	61	12.8	176.7	7.9	2.8	2.2	2.3	680
0.72	51	3.7	237.6	14.4	3.5	1.7	2.1	1130

Таблица 2

Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии $[Cuen_2][MnCl_4]$ и $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ при различной начальной концентрации РМС (начальная концентрация H_2O_2 — 0.36 моль/л)

$c_0\cdot10^4$, моль/л	α, %	$\tau_{инд}$, мин	k_{1i}/c_0, л/моль·мин	$k_d\cdot10^2$, мин$^{-1}$	k_{1k}/c_0, л/моль·мин	$k_{1i}/k_d\cdot c_0\cdot10^{-3}$, л/моль	$\sigma^*\cdot10^5$	n
				$[Cuen_2][MnCl_4]$				
1.63	58	—	373.0	11.4	5.1	3.3	4.0	1280
3.25	61	—	182.6	11.8	3.9	1.5	9.4	680
6.50	64	—	107.0	14.1	3.2	0.8	9.8	350
				$[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$				
1.63	48	13.4	184.3	5.8	2.9	3.2	2.1	1060
3.25	61	12.8	176.7	7.9	2.8	2.2	2.3	680
6.50	68	9.5	123.8	21.7	2.9	0.6	4.5	380

ности РМС, поскольку характеризуют, в рамках соответствующих моделей, активности начальной и конечной формы катализатора соответственно.

Обработку экспериментальных данных с помощью уравнений (10) и (11) проводили нелинейным МНК в программе Matlab [8]. Параметром минимизации служило среднеквадратическое отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям (10) и (11), а критерием адекватности математической модели выступала его величина, отнесенная к общему количеству точек на кривой.

Как видно из табл. 1, 2, полученные кинетические кривые при различных концентрациях участников процесса лучше описываются в рамках модели 1, хотя необходимо отметить факт достаточно удовлетворительного качественного соответствия обеих моделей экспериментальным данным, особенно на начальном участке (без учета индукционного периода).

В табл. 1, 2 приведены значения кинетических параметров, характеризующих разложение пероксида водорода в присутствии $[Cuen_2][MnCl_4]$ и $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ при T=298 К.

Как видно (табл. 1, 2), исследованные РМС являются довольно активными катализаторами разложения H_2O_2. Их активность несколько выше, чем исследованных ранее комплексных соединений меди подобного состава $[Cu(L^1/L^2)][MCl_4]$ (M = Zn, Mn; L^1 — 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-диазанона-3-ен; L^2 — 1,15-дигидрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен) [9].

Увеличение начальной концентрации пероксида ведет к уменьшению (в 1.6 раза) степени превращения H_2O_2 и сопровождается увеличением константы дезактивации катализатора k_d. Умень-

шение эффективности катализаторов в этом случае связано с их разложением и указывает на участие пероксида в процессе их дезактивации. Вместе с тем степень превращения пероксида не может однозначно характеризовать каталитическую активность РМС. Более адекватным параметром является количество молекул H_2O_2, превращаемое одной молекулой комплекса (n), которое можно рассчитать, исходя из выхода реакции (табл. 1, 2). Величина n сильно возрастает (от 250 до 1300) при увеличении концентрации H_2O_2, что косвенно подтверждает правомерность использования модели 1 для обработки экспериментальных данных (равновесие стадии 1 схемы (3) смещено в сторону "свободного" катализатора).

Особенностью разложения пероксида в присутствии $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ является наличие индукционного периода, величина которого увеличивается с уменьшением концентрации H_2O_2. Существование индукционного периода определяется наличием тиоцианатных групп в составе комплекса. Окончание индукционного периода связано с катализируемым РМС окислением этих групп пероксидом до сульфата (окисление NCS пероксидом в отсутствие катализаторов происходит намного дольше (10—24 ч в зависимости от концентрации). Таким образом, причиной возникновения индукционного периода является вхождение NCS-ионов в координационную сферу меди и блокирование аксиальных положений центрального катиона, что препятствует вхождению H_2O_2 в координационную сферу меди. Уменьшение соотношения k_{1i}/c_0 при снижении концентрации H_2O_2 связано с существенным разложением катализатора на протяжении индукционного периода. В случае $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ эффективная константа k_{1i}/c_0 растет с увеличением концентрации пероксида, что связано с резким уменьшением индукционного периода, то есть времени, когда основной процесс не идет, а дезактивация катализатора возможна. В случае $[Cuen_2][MnCl_4]$ k_{1i}/c_0 практически не зависит от концентрации пероксида, что полностью отвечает физическому смыслу данной константы. Соотношение $k_{1i}/k_d c_0$ практически постоянно и лишь незначительно уменьшается с увеличением концентрации H_2O_2, что соответствует большей зависимости процесса дезактивации от его концентрации.

Константа k_{1k}/c_0, характеризующая активность конечной формы катализатора, гораздо ниже k_{1i}/c_0, что свидетельствует о правильности сделанных допущений об активности форм катализатора при выводе уравнений (10), (11). Изменение величины k_{1k}/c_0 не имеет монотонной зависимости от концентрации H_2O_2, что может быть связано как с не очень точным ее определением (из-за особенностей обработки экспериментальных данных), так и сложной зависимостью каталитической активности конечной формы катализатора (CuOH) от концентрации H_2O_2, соотношения $c_{H_2O_2}/c_c$, интенсивности перемешивания и т.д.

Согласно табл. 2, рост концентрации катализатора (при $c^0_{H_2O_2}$= const) приводит к закономерному увеличению степени протекания реакции до 64—68 % при c_0=6.5·10^{-4} моль/л. Также вместе с увеличением степени превращения наблюдается увеличение константы дезактивации катализатора (особенно в случае $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$), что свидетельствует о сложной зависимости кинетики стадии (7) от c_0. При низком содержании РМС (1.63—3.25·10^{-4} моль/л) k_d практически не зависит от его концентрации, что указывает на действительно мономолекулярный характер процесса (7). Однако при c_0=6.5·10^{-4} моль/л эта зависимость нарушается, по-видимому, вследствие возможности уменьшения степени диссоциации РМС с ростом концентрации. Уменьшение индукционного периода при увеличении концентрации РМС подтверждает сделанные ранее выводы о каталитическом окислении SCN^-.

Найденная зависимость k_{1i}/c_0 от c_0 для $[Cuen_2][MnCl_4]$, очевидно, связана с вхождением в координационную сферу меди (II) ионов Cl^- по механизму обратимого ингибирования [7].

Значения k_{1i}/c_0 и константы дезактивации катализатора, полученные для температурного интервала 288—303 K, а также энергии активации, определенные из зависимостей $\ln(k_{1i}/c_0)=f(1/T)$ и $\ln(k_d)=f(1/T)$ приведены в табл. 3. Как видно из полученных результатов, энергии активации, характеризующие разложение пероксида водорода с участием изученных различных РМС, имеют невысокие значения, характерные для процессов, происходящих в растворах. По сравнению с комплексами, изученными в [9], данные процессы имеют более низкие энергии активации из-за большей активности РМС и большей степени превращения пероксида, что может быть связано в первую очередь с легкостью вхождения пероксида водорода в координационную сферу меди. Относительная лабильность комплексов также является

Таблица 3

Характеристики разложения пероксида водорода при различных температурах в присутствии РМС

T, К	$[Cuen_2][MnCl_4]$		$[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$	
	k_{1i}/c_0, л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$, мин$^{-1}$	k_{1i}/c_0, л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$, мин$^{-1}$
288	92.6	6.6	85.7	2.9
293	117.6	8.7	120.5	5.0
298	182.6	11.8	176.7	7.9
303	212.9	14.7	201.7	9.2
E_a, кДж/моль	43 ± 5	39 ± 2	43 ± 5	58 ± 7
R*	0.98	0.99	0.98	0.98

* R — коэффициент корреляции.

причиной небольшой энергии активации процесса дезактивации этих комплексов, что позволяет говорить о синхронном изменении эффективных констант k_{1i}/c_0 и k_d.

Симбатное поведение рассмотренных констант свидетельствует о согласованности дезактивации комплекса и разложения H_2O_2, катализируемого этим комплексом, что позволяет говорить о дезактивации как о процессе, проходящем во время каталитического акта. По нашему мнению, наиболее вероятной причиной, приводящей к дезактивации, является процесс перестройки координационной сферы Cu (II).

Согласно литературным источникам [10], разложение пероксида водорода в присутствии азотсодержащих комплексов меди происходит по радикально-цепному механизму, хотя максимальная длина цепи составляет лишь несколько десятков. Судя по величине n, радикально-цепной механизм не вносит определяющего вклада в процесс разложения H_2O_2.

Определенные величины n несколько выше для исследованных объектов по сравнению с [8], поэтому данная величина, наряду с k_{1i} и k_d, может использоваться для первичных выводов о каталитической активности РМС.

РЕЗЮМЕ. Показано, що різнометальні сполуки $[Cuen_2][MnCl_4]$, $[Cu(phen)_2Cl]_2[MnCl_4]$ і $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ є ефективними каталізаторами реакції розкладу пероксиду водню. Активність цих сполук впродовж реакції суттєво зменшується, що пояснюється їх розкладом під дією реакційного середовища. Запропоновано математичну модель процесу, що дозволяє обчислити ефективні константи процесів розкладу H_2O_2 і дезактивації каталізатора. Особливістю розкладу пероксиду в присутності $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6](NCS)_2$ є індукційний період, що пояснюється наявністю тіоціонатних груп у складі комплексу. Розраховано константи всіх стадій процесу, а також енергії активації для температурного інтервалу 288–303 К.

SUMMARY. Compounds $[Cuen_2][MnCl_4]$, $[Cu(phen)_2Cl]_2[MnCl_4]$ and $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6]$-$(NCS)_2$ are shown as effective catalysts at reaction of hydrogen peroxide decomposition. Activity of these compounds during the reaction are considerably decreasing, that can be explained by theirs decomposition at reaction medium. Mathematical model allowing to calculate effective constants of H_2O_2 decomposition and catalysts deactivation has been suggested. The peculiarity of H_2O_2 decomposition with $[\{Cuen_2\}_3Mn(NCS)_6]$- $(NCS)_2$ is induction period, that can be explained by presence of thiocyanate groups at complexes. Constants of all reaction stages and theirs activation energies at temperature range 288—303 K have been calculated.

1. *Nesterov D.S., Kokozay V.N., Dyakonenko V.V. et al.* // Chem. Commun. -2006. -P. 4605—4607.
2. *Пат. 71308 А України, МПК H01M4/90, H01M4/92.* -Опубл. 15.11.04; Бюл. № 11.
3. *Безнищенко А.А., Давиденко Н.А., Кокозей В.Н., Маханькова В.Г.* // Доп. НАН України. Хімія. -2007. -№ 5. -С. 136—140.
4. *Beznischenko A.O., Makhankova V.G., Kokozay V.N. et al.* // Inorg. Chem. Act. -2009. -**362**. -P. 1307—1314.
5. *Mol.* Cryst. Liq.Cryst. Sci. Technol., Sect. A. -1995. -Vol. 273. -P. 64.
6. *Практикум* по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. -М.: Высш. шк., 1986.
7. *Диюк В.Е., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Яцимирский В.К.* // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -**44**, № 4. -С. 24—-247.
8. *Шмид Р., Сапунов В.Н.* Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
9. *Диюк В.Е., Шевченко Д.В., Безуглая Т.Н. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 1. -С. 17—23.
10. *Воробьева Т.П., Пурмаль А.П.* // Журн. физ. химии. -1982. -**56**, № 5. -С. 1148—1153.
11. *Melnyk A.C., Kildahl N.K., Rendina A.R., Busch D.H.* // J. Amer. Chem. Soc. -1979. -**101**, № 12. -P. 3232—3240.
12. *Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M.* Advanced Inorganic Chemistry. -London: Wiley–interscience publ., 1999.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 23.06.2009