

УДК 541.49:542.97+661.183

В. Герасьова, асп., Т. Безугла, канд. хім. наук,  
В. Діюк, канд. хім. наук, В. Яцимирський, д-р хім. наук**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ГЕТЕРОБІМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu/M (M=Zn, Mn),  
НАНЕСЕНИХ НА АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ**

*Одержано каталітично активні системи на основі кісточкивого активованого вугілля та металокомплексних сполук  $[Cu(L^1/L^2)][MCl_4]$  (M = Zn, Mn;  $L^1$  – 4,6,6-триметил-1,9-діаміно-3,7-діаза нона-3-єн;  $L^2$  – 1,15-дигідроксі-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраза пентадека-6-єн). Показано, що нанесення металокомплексів стабілізує їх каталітично активний стан та забезпечує збільшення виходу в реакції розкладу пероксиду водню.*

*The catalytically active systems based on stone activated carbon and heterobimetallic complexes  $[Cu(L^1/L^2)][MCl_4]$  (M = Zn, Mn;  $L^1$  – 4,6,6-trimethyl-1,9-diamino-3,7-diaza nona-3-ene;  $L^2$  – 1,15-dihydroxy-7,9,9-trimethyl-3,6,10,13-tetraza pentadeca-6-en) were obtained. It was shown that the support of the complexes on carbon surface stabilized their catalytically active state and increased the reaction yield of hydrogen peroxide decomposition.*

Комплексні сполуки металів є розповсюдженими каталізаторами багатьох технологічно важливих процесів, зокрема гідрування, селективного окиснення, карбонілювання, гідроформілювання, гідратації та інш. [1; 7]. Поєднання високої активності з селективністю каталітичної дії металокомплексів (МК) зумовлює можливість їх використання у невеликих напівпромислових виробництвах [6; 8; 9]. Серед недоліків МК як гомогенних каталізаторів є складність, а іноді й неможливість виділення їх з реакційного середовища та подальша їх регенерація. Ці недоліки можуть бути усунені в результаті нанесення МК на хімічно стійкі носії. Крім того, нанесення може сприяти появі нових властивостей та/або стабілізації каталітично активної, але нестійкої структури комплексної сполуки. Перспективність використання як носія каталізатора активованого вугілля, що має високу питому поверхню, розвинену пористу структуру та відновлювальні властивості поверхні, обумовлена наявністю різноманітних поверхневих груп, що можуть брати участь в іммобілізації металокомплексів.

Раніше було встановлено, що комплексні сполуки  $[Cu(L^1/L^2)][MCl_4]$  (M = Zn, Mn;  $L^1$  – 4,6,6-триметил-1,9-діаміно-3,7-діаза-нона-3-єн;  $L^2$  – 1,15-дигідроксі-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетра-аза-пентадека-6-єн) мають високу каталітичну активність в реакції розкладу пероксиду водню, та показано, що їхня каталітична активність суттєво змінюється з часом в результаті незворотної дезактивації МК під дією реакційного середовища [2]. Метою даної роботи було нанесення МК на поверхню активованого вугілля з метою стабілізації їх каталітичного активного стану та дослідження активності одержаних систем в реакції розкладу  $H_2O_2$ .

Як носії каталізаторів використовували кісточкиве активоване вугілля (КАВ), а також КАВ, окиснене 30 % розчином  $H_2O_2$  та 30 % розчином  $HNO_3$  [4]. Нанесення МК проводили шляхом адсорбції з водних розчинів комплексів. Загальна кількість МК на поверхні активованого вугілля для гетерогенного процесу розкладу  $H_2O_2$  дорівнювала його кількості в об'ємі реакційної суміші (15,5 мл) у випадку гомогенної реакції.

Реакцію розкладу пероксиду водню вивчали газометричним методом [3] при 298 К. Температуру реакційного середовища визначали з точністю  $\pm 0,1$  К, температуру навколишнього середовища – з точністю  $\pm 0,2$  К, об'єм кисню, що виділяється внаслідок реакції, –  $\pm 0,05$  мл. Початкова концентрація  $H_2O_2$  складала 0,40 моль/л, наважка вугілля – 0,1 г, поверхнева концентрація металокомплексу, нанесеного на КАВ, –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/г, рН реакційного середовища –  $5,5 \pm 0,1$ . Концентрацію вихідного розчину  $H_2O_2$  періодично контролювали методом перманганатометричного титрування.

Концентрацію пероксиду водню в будь-який момент часу визначали за формулою:

$$C_{H_2O_2} = \frac{2\Delta V}{V_p} \frac{P}{RT},$$

де  $\Delta V = V_{O_2max} - V_{O_2}$ ,  $V_{O_2max}$  и  $V_{O_2}$  – максимальний та точний об'єми кисню, що виділяється, відповідно,  $V_p$  – об'єм реакційного середовища,  $P$  – атмосферний тиск,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура навколишнього середовища.

Типові кінетичні залежності розкладу пероксиду водню в присутності досліджуваних каталітичних систем наведені на рис. 1.

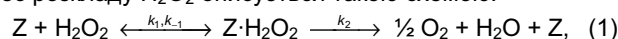
Загальною закономірністю гомогенного перебігу реакції є неповний розклад  $H_2O_2$  та майже однаковий ступінь перетворення реагенту для всіх МК, що спостерігається після 3-4 годин реакції. Крім того, в ході реакції в усіх випадках спостерігається зміна кольору розчину та/або утворення нерозчинних продуктів, причому ці зміни співпадають за часом із закінченням швидкої (перші 50-65 хв.) ділянки та значним зменшенням швидкості розкладу  $H_2O_2$ .

Досліджувані носії мають незначну каталітичну активність в реакції розкладу  $H_2O_2$  (ступінь перетворення не перевищує 20 % за 5 годин реакції), що зменшується в ряду: КАВ > КАВ@ $H_2O_2$  > КАВ@ $HNO_3$ .

У випадку МК, нанесених на вихідний КАВ, швидкість розкладу пероксиду на початку реакції є меншою, але втрата активності нанесеного МК відбувається значно повільніше, що забезпечує вищі ступені перетворення пероксиду після 4-5 годин реакції. Необхідно зазначити, що у МК, нанесеного на вихідний КАВ, спостерігається достатньо висока активність і при повторному використанні в реакції.

Системи, одержані нанесенням металокомплексів на поверхню окисненого КАВ, мають значно меншу активність. Ступінь перетворення пероксиду для КАВ@ $H_2O_2$ /[CuL<sup>2</sup>][ZnCl<sub>4</sub>] досягає лише 45 % після 5 годин реакції, а каталітична активність системи КАВ@ $HNO_3$ /[CuL<sup>2</sup>][ZnCl<sub>4</sub>] (на рисунку не наведено) є співрозмірною з вихідним КАВ.

Враховуючи описані вище особливості каталітичної дії МК та МК, нанесених на КАВ, для кількісної інтерпретації процесу розкладу пероксиду використовувалися математичні моделі, які враховують поступову дезактивацію каталізатора [5]. Згідно цього підходу існує дві (більш активна та менш активна) форми каталізатора, які беруть участь у розкладі пероксиду. Основний процес розкладу  $H_2O_2$  описується такою схемою:



де  $Z$  – вільний каталізатор,  $Z \cdot H_2O_2$  – комплекс пероксиду з каталізатором.

Для каталітичної реакції першого порядку, що супроводжується утворенням в достатній кількості проміжної сполуки між каталізатором та реагентом, та ускладненій зворотним інгібуванням [7], можливе використання кінетичного рівняння, що в даному випадку набуває вигляду:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{H_2O_2}}{1 + K_M^{-1} c_{H_2O_2} + K_I c_I} \quad (2),$$

де  $c_{H_2O_2}$  – концентрація пероксиду водню,  $c_c$  – концентрація каталізатора,  $c_I$  – концентрація інгібітора,  $k_2$  – константа швидкості другої стадії схеми (1),

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{ – константа Міхаеліса-Ментен.}$$

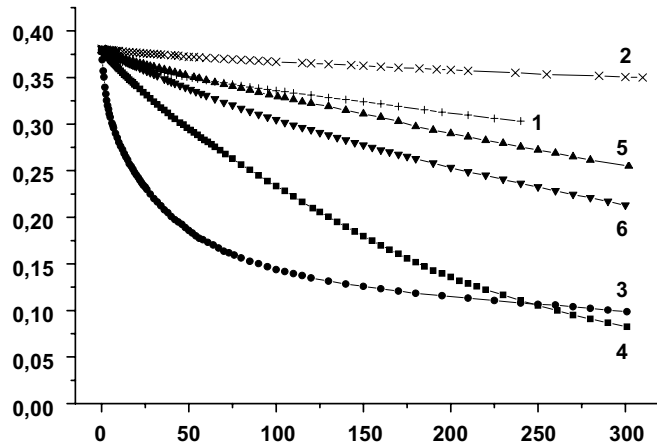


Рис. 1. Типові кінетичні залежності розкладу пероксиду водню у присутності: 1 – KAB, 2 – KAB@H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 – [CuL<sub>2</sub>][ZnCl<sub>4</sub>], 4 – KAB/[CuL<sub>2</sub>][ZnCl<sub>4</sub>], 5 – KAB/[CuL<sub>2</sub>][ZnCl<sub>4</sub>] (повторне використання), 6 – KAB@H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/[CuL<sub>2</sub>][ZnCl<sub>4</sub>]

Розглянемо другий доданок в знаменнику рівняння (2). Якщо каталізатор утворює стійкий комплекс з реагентом, то  $K_M^{-1} c_{H_2O_2} \gg 1 + K_I c_I$ , і тоді рівняння (2) перетворюється в рівняння нульового порядку за пероксидом:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = k_2 c_c \quad (3)$$

Якщо каталізатору більш вигідне утворення комплексу з інгібітором, тоді  $K_M^{-1} c_{H_2O_2} \ll 1 + K_I c_I$ , та знехтувати можна другим доданком в знаменнику рівняння (2). В цьому випадку рівняння (2) перетворюється в рівняння першого порядку за пероксидом:

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

Якщо в системі, крім основного процесу (1), має місце ще й процес незворотної дезактивації каталізатора:



де  $c_i$  і  $c_f$  – вихідна (більш активна) і кінцева (менш активна) форми каталізатора, відповідно,  $k_d$  – константа швидкості дезактивації каталізатора; то концентрація каталізатора  $c_c$  в рівняннях (3) та (4) не є постійною величиною. Враховуючи незначну концентрацію каталізатора, процес дезактивації можна вважати реакцією першого порядку за каталізатором.

Вважаючи процес незворотної дезактивації каталізатора (5) реакцією першого порядку, можна записати:

$$c_c = c_i + c_f = c_0 e^{-k_d \tau} + c_0 (1 - e^{-k_d \tau}), \quad (6)$$

де  $c_0$  – вихідна концентрація каталізатора.

З урахуванням рівняння (6), рівняння (3) та (4) набувають вигляду (7) і (8), відповідно:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = k_2 c_0 e^{-k_d \tau} + k_2' c_0 (1 - e^{-k_d \tau}) = k_{0i} e^{-k_d \tau} + k_{0f} (1 - e^{-k_d \tau}) \quad (7)$$

$$r = \frac{k_2 K_M^{-1} c_0}{1 + K_I c_I} c_{H_2O_2} e^{-k_d \tau} + \frac{k_2' K_M^{-1} c_0}{1 + K_I c_I} c_{H_2O_2} (1 - e^{-k_d \tau}) = k_{1i} c_{H_2O_2} e^{-k_d \tau} + k_{1f} c_{H_2O_2} (1 - e^{-k_d \tau}) \quad (8),$$

де  $k_{0i}$ ,  $k_{0f}$ ,  $k_{1i}$  та  $k_{1f}$  – ефективні константи. Рівняння (7) та (8) є математичними моделями, які описують розклад пероксиду водню за участі двох форм каталізатора. Ці рівняння, що в подальшому називатимуться моделі "0" та моделі "1" (за значенням порядку за пероксидом водню), відповідно, в інтегральній формі мають вигляд:

$$c_{H_2O_2} = c_{H_2O_2}^0 - k_{of} \tau - \frac{k_{oi} - k_{of}}{k_d} + \frac{k_{oi} - k_{of}}{k_d} e^{-k_d \tau} \quad (9)$$

$$\ln c_{H_2O_2} = \ln c_{H_2O_2}^0 - k_{1f} \tau - \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} + \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} e^{-k_d \tau} \quad (10),$$

де  $k_{0i}$  та  $k_{0f}$  – ефективні константи, які характеризують активність вихідної та кінцевої форм каталізатора (модель "0"), а  $k_{1i}$  і  $k_{1f}$  – відповідні ефективні константи для моделі "1". Запропоновані математичні моделі враховують процеси (1) та (5) і не враховують некаталітичний маршрут реакції розкладу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, оскільки в умовах експерименту швидкість цього процесу незначна. Ці моделі розрізняються тільки станом каталізатора: модель "0" (швидкість реакції не залежить від концентрації реагенту) відповідає "закомплексованому" стану, модель "1" (рівняння має перший порядок за пероксидом) відповідає "вільному" стану каталізатора.

Залежності  $c(H_2O_2) = f(\tau)$  були оброблені за допомогою рівнянь (9) та (10) нелінійним МНК в програмі Matlab [10]. Параметром мінімізації виступало середньоквадратичне відхилення експериментальних даних від розрахованих за рівняннями (9) та (10), а критерієм адекватності математичної моделі – його величина, віднесена до загальної кількості точок на кривій ( $\sigma$ ). Треба зазначити, що для всіх комплексів, а також для нанесених систем, використання моделі "1" є більш прийнятним (менші значення  $\sigma$ ), хоча обидві моделі достатньо добре описують початок реакції.

Таблиця. Основні кінетичні характеристики та критерії адекватності застосування моделі "1" для опису розкладу пероксиду водню у присутності системи МК-КАВ

Зразок	$k_{1r} \cdot 10^3$ , хв. <sup>-1</sup>	$k_d \cdot 10^2$ , хв. <sup>-1</sup>	$k_{1k} \cdot 10^3$ , хв. <sup>-1</sup>	$k_{1r}/k_d \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^5$
КАВ	2,31	4,30	0,74	5,4	3,61
КАВ@H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,59	2,45	0,22	2,4	1,00
[CuL <sup>1</sup> ][MnCl <sub>4</sub> ]	54,9	9,30	0,54	59	3,51
КАВ/[CuL <sup>1</sup> ][MnCl <sub>4</sub> ]	4,20	0,08	4,00	530	9,92
КАВ@H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /[CuL <sup>1</sup> ][MnCl <sub>4</sub> ]	0,92	1,76	0,45	5,2	7,63
[CuL <sup>2</sup> ][MnCl <sub>4</sub> ]	37,7	5,26	0,82	72	2,78
КАВ/[CuL <sup>2</sup> ][MnCl <sub>4</sub> ]	4,12	1,21	1,82	34	3,29
КАВ@H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /[CuL <sup>2</sup> ][MnCl <sub>4</sub> ]	1,20	0,79	0,52	15	3,05
[CuL <sup>1</sup> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	44,9	7,97	0,40	56	0,41
КАВ/[CuL <sup>1</sup> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	3,00	0,71	1,51	42	5,23
КАВ@H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /[CuL <sup>1</sup> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	0,91	3,97	0,55	2,3	3,12
[CuL <sup>2</sup> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	33,5	5,11	1,00	66	2,15
КАВ/[CuL <sup>2</sup> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	4,90	0,56	4,11	88	4,12
КАВ@H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /[CuL <sup>2</sup> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	2,62	1,41	1,61	19	1,52

Як видно з таблиці, нанесення МК на КАВ веде до різкого зменшення активності металокомплексу на початковій ділянці (ефективна константа  $k_{1r}$  зменшується в 10-15 разів). Разом з цим, константа дезактивації також суттєво зменшується, що призводить в деяких випадках до більших значень відношення  $k_{1r}/k_d$  для нанесених систем. Основною особливістю розкладу пероксиду водню в присутності систем МК-КАВ, є невелика відмінність у значеннях  $k_{1r}$  і  $k_{1k}$ , що вказує на незначне зменшення активності каталізаторів в процесі реакції. Майже незмінна активність нанесених на КАВ металокомплексів пов'язана, на нашу думку, з ускладненням процесу дезактивації, про що свідчать аномально низькі значення константи цього процесу. Причиною стабілізації МК на поверхні КАВ може бути їх взаємодія з поверхневими групами активованого вугілля. В результаті утворюються іммобілізовані комплекси, що містять в координаційній сфері кисневмісні –ОН або –СООН групи. Оскільки для зразків неокисненого КАВ поверхнева концентрація цих груп порівняно незначна (до 0,6 ммоль/г), іммобілізація катіону CuL<sup>2+</sup> буде проходити переважно за участю лише однієї поверхневої групи. Поверхня КАВ за рахунок адсорбційної взаємодії з лігандом стабілізує пласку будову МК і, таким чином, запобігає її розкладу при переході Cu<sup>2+</sup> ↔ Cu<sup>+</sup>. Знайдений ряд активності нанесених МК: КАВ/[CuL<sup>2</sup>][ZnCl<sub>4</sub>] > КАВ/[CuL<sup>1</sup>][MnCl<sub>4</sub>] > КАВ/[CuL<sup>2</sup>][MnCl<sub>4</sub>] > КАВ/[CuL<sup>1</sup>][ZnCl<sub>4</sub>] є, за включенням другого зразка, протилежним, знайденому [2] ряду активності МК при гомогенному перебігу реакції розкладу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, що вказує на істотний вплив поверхні КАВ на формування каталітичного активного центру.

Нанесення МК на КАВ@H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> веде до ще більшого зменшення констант, що характеризують каталітичну активність систем в реакції розкладу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Так само, як і

у випадку КАВ, застосування носія КАВ@H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> веде до стабілізації вихідної форми каталізатора, що відображається в незначній відмінності констант  $k_{1r}$  і  $k_{1k}$  (таблиця). Значне зменшення активності в цьому випадку пов'язано із взаємодією МК з декількома (двома) кисневмісними групами поверхні КАВ@H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ці групи, входячи в координаційну сферу МК, блокують активні місця і гальмують розклад металокомплексу. Підтвердженням інтенсивної взаємодії МК з поверхневими групами є значне зростання адсорбції МК (в 1,5-2 рази) саме на окиснених зразках КАВ.

Таким чином, нанесення металокомплексів на поверхню активованого вугілля веде до стабілізації їх каталітичного активного стану внаслідок взаємодії поверхневих кисневмісних груп з координаційною сферою центрального атома міді.

1. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы./ Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. – К., 2002. 2. Дюк В., Шевченко Д., Безуглая Т. и др. Каталитическая активность гетеробиметаллических M<sup>1</sup>/M<sup>2</sup> (M<sup>1</sup> = Ni, Cu; M<sup>2</sup> = Mn, Zn) комплексов в реакции разложения пероксида водорода // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 1. – С.17-23. 3. Практикум з фізичної хімії / За ред. І.В.Кудряшова– М. – 1986. 4. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К., 1981. 5. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. –М., 1985. 6. Bayo J. C., Claver C., Masdeu-Bulto A. M. Homogeneous catalysis with transition metal complexes containing sulfur ligands // Coordination Chemistry Reviews – 1999– Vol. 193–195. – P. 73–145. 7. Cornils B., Herrmann W. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 216. – P. 23–31. 8. Sergio Cenini, Emma Gallo, Alessandro Caselli et al. Coordination chemistry of organic azides and amination reactions catalyzed by transition metal complexes // Coordination Chemistry Reviews. – 2006 – Vol. 250. – P. 1234–1253. 9. Ellis S., Kozhevnikov I. V. Homogeneous oxidation of methyl isobutyrate with oxygen catalysed by metal complexes: polyoxometalates versus metalloporphyrins and metallophthalocyanines // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2002. – Vol. 187. – P. 227–235. 10. Matlab. The language of Technical Computing. Version 5.3.0.10183 (R11). Copyright 1984-1999. The MathWorks, Inc.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 154:22

І. Матейко, асп., В. Судавцова, д-р хім. наук,  
Н. Котова, канд. хім. наук, Н. Шаркіна, канд. хім. наук

### ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМ Si – PЗМ і Si – Al – PЗМ

Методом калориметрії в ізотермічному високотемпературному калориметрі досліджені термохімічні властивості розплавів двокомпонентних систем Si – Dy (Ho, Er) і трикомпонентних систем Si – Al – Dy (Ho, Er) вздовж одного – двох перерізів для кожної системи при 1800 ± 10K. Встановлено, що всі вивчені сплави утворюються із виділенням значної кількості теплоти. У всьому інтервалі складів розраховані термохімічні властивості за рівняннями Боньє-Кабо, Тупа, Колера з даних для подвійних граничних систем.

The thermochemical properties of melts of binary systems Si – Dy (Ho, Er) and three-component systems Si – Al – Dy (Ho, Er) along one – two cuts for each system at 1880 ± 10 K are studied by the method of a calorimetry in the isothermal hyperthermal calorimeter. Established, that all studied alloys will be derivated with allocation of a significant amount of a heat. In all an interval of structures the thermochemical properties are counted from the data for double boundary systems on equations Bonnier-Cabo, Tup, Colier.

Лігатури, що містять PЗМ, широко використовують для легування, розкиснення, десульфурзації сталей і

сплавів [1; 2]. Так як процеси перебігають в рідкій фазі, для їх оптимізації необхідні відомості про величину