

В.Е.Диук, А.А.Горлова, Э.Н.Чигорин, А.Н.Савицкая, В.Н.Кокозей

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Co<sup>III</sup>/Fe<sup>III</sup> КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Показано, что разнометаллические соединения [Co<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O(L<sup>1</sup>)<sub>8</sub>]·4ДМФА·Н<sub>2</sub>O (1) и [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>6</sub>]·4ДМФА (2) являются эффективными катализаторами реакции разложения пероксида водорода. Активность этих соединений во время реакции уменьшается, что объясняется их разложением под действием реакционной среды. Установлено, что добавление в реакционную смесь ДМФА существенно повышает устойчивость исследованных комплексных соединений к дезактивации и степень разложения Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Рассчитаны основные кинетические характеристики процессов, а также их энергии активации.

**ВВЕДЕНИЕ.** Повышенный интерес к разнометаллическим комплексным соединениям (РКС) вызван их магнитными, электрохимическими и биологическими свойствами [1—3]. Эти соединения могут использоваться в качестве гомогенных катализаторов окислительно-восстановительных реакций, а также выступать прекурсорами при получении гетерогенных катализаторов с заданным распределением металлических или оксидных центров на поверхности носителей [4—6]. Ранее при изучении каталитических свойств РКС на основе меди была установлена их высокая каталитическая активность в биологически важных реакциях, таких как разложение пероксида водорода и окисление аскорбиновой кислоты [7, 8]. Однако при разложении пероксида водорода активность РКС на основе меди существенно изменяется со временем, что вызвано их необратимой дезактивацией [9].

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В настоящей работе приведены результаты исследования разложения пероксида водорода в присутствии разнометаллических комплексных соединений [Co<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O(L<sup>1</sup>)<sub>8</sub>]·4ДМФА·Н<sub>2</sub>O (1) и [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>6</sub>]·4ДМФА (2), содержащих основания Шиффа, строение которых приведено на рис. 1. Данные РКС синтезированы, как описано в работе [10].

Реакцию разложения пероксида водорода изучали газометрическим методом [11] в интервале температур 298—313 К. Температуру реакционной смеси определяли с точностью ± 0.1 К, окружающей среды — ± 0.2 К, объем выделяю-

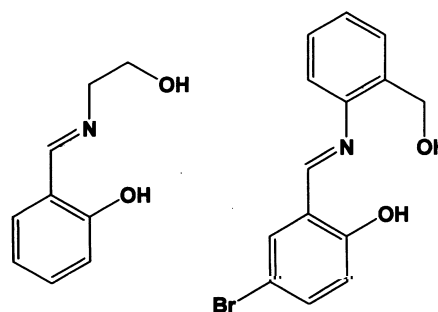


Рис. 1. Строение лигандов H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (а) и H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> (б).

щегося при реакции кислорода — с точностью ± 0.05 мл. Начальная концентрация Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> составляла 0.197—0.788 моль/л, а РКС — 1.62·10<sup>-4</sup> моль/л. Концентрацию исходных растворов Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> периодически контролировали методом перманганатометрического титрования. Данные РКС плохо растворимы в воде, но растворимы в диметилформамиде (ДМФА), поэтому реакцию разложения пероксида водорода проводили в смесях вода—ДМФА.

Предварительные исследования показали, что растворы исходных комплексов устойчивы во времени и не разлагаются на свету при длительном механическом перемешивании. Некаталитический маршрут разложения пероксида не учитывали, поскольку скорость этого процесса незначительна. Также было установлено, что каталитическая активность солей железа и, особенно, солей кобальта значительно меньше активности исследованных металлокомплексов.

Концентрацию пероксида водорода в любой момент времени определяли по формуле:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2\Delta V}{V_p} \frac{P}{RT}, \quad (1)$$

где  $\Delta V = V_{\text{O}_2, \text{max}} - V_{\text{O}_2}$  — 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 рис. 2 приведены типичные кинетические кривые разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии исследованных РКС. Особенностью данной реакции является неполное разложение пероксида водорода, причем добавление ДМФА в реакционную смесь существенно увеличивает степень прохождения реакции. Без добавления ДМФА степень превращения  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $\tau = 300$  мин ( $\alpha_{300}$ ) составляет лишь 31.9 % для соединения 1 и 25.6 % — для 2. С увеличением концентрации ДМФА в реакционной смеси до ~12 моль/л степень превращения пероксида водорода увеличивается до 49.8 и до 44.5 % соответственно (табл. 1).

$C(\text{H}_2\text{O}_2)$ , моль/л

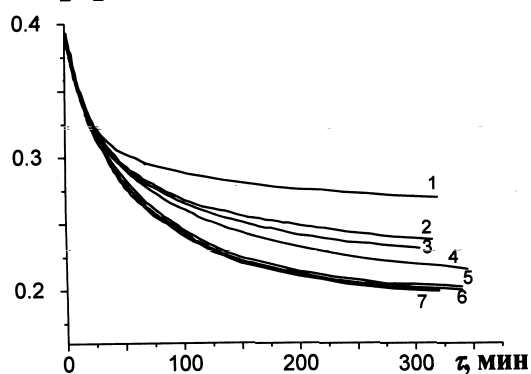


Рис. 2. Кинетические зависимости разложения пероксида водорода в присутствии соединения (1). Концентрация ДМФА: 1 — 0; 2 — 3.75; 3 — 4.79; 5 — 6.46; 6 — 7.71; 7 — 11.88 моль/л.  $c(1) = 3.25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T = 298$  К.

Т а б л и ц а 1

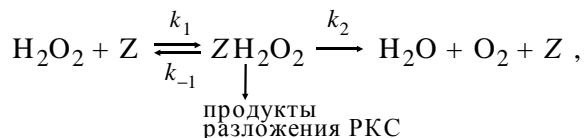
Кинетические параметры разложения пероксида водорода в присутствии соединений 1 и 2 ( $c = 3.25 \cdot 10^{-4}$  моль/л) при различных начальных концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ДМФА

$c$ , моль/л	$k_{1i}/c_0$ , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{1k}/c_0$ , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d \cdot c_0$ , $\cdot 10^{-3}$ , л/моль	$\sigma \cdot 10^4$	$\alpha_{300}$ , %	$n$
$c(\text{ДМФА})$ $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L}^1)_8] \cdot 4\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)							
0	65.3	3.84	2.1	1.70	1.70	31.9	775
3.75	64.0	2.77	3.2	2.31	1.77	39.8	970
4.79	64.1	2.71	3.9	2.37	1.72	41.6	1010
5.63	58.4	2.22	4.0	2.63	2.21	44.7	1085
6.46	57.2	1.73	2.7	3.31	3.21	48.6	1180
7.71	59.5	1.68	2.8	3.54	2.25	49.2	1195
11.88	61.8	1.69	3.3	3.66	1.55	49.8	1210
$c(\text{ДМФА})$ $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{L}^2)_6] \cdot 4\text{ДМФА}$ (2)							
0	52.8	3.34	2.6	1.58	1.86	25.6	620
3.75	51.9	2.71	3.0	1.92	1.96	33.1	805
4.79	51.1	2.65	2.9	1.93	2.65	35.5	865
5.63	50.8	2.21	3.1	2.30	2.32	39.8	965
6.46	51.2	1.71	3.9	2.99	1.31	44.0	1070
7.71	50.3	1.65	2.9	3.05	3.51	44.3	1075
11.88	51.6	1.66	3.6	3.11	2.59	44.5	1080
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L}^1)_8] \cdot 4\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)							
0.197	63.9	1.56	5.9	4.10	2.32	72.0	875
0.591	59.1	1.99	3.7	2.97	2.44	48.2	1760
0.788	57.8	2.11	4.2	2.74	3.59	42.8	2080
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{L}^2)_6] \cdot 4\text{ДМФА}$ (2)							
0.197	54.3	1.49	5.7	3.64	3.12	59.2	720
0.591	48.9	1.93	4.6	2.53	1.96	45.3	1650
0.788	46.5	2.06	5.5	2.26	3.44	38.9	1890

Деактивация РКС происходит при незначительной степени протекания реакции (первые 50—100 мин), а образующийся продукт разложения РКС имеет небольшую каталитическую активность, которая приблизительно совпадает с активностью солей железа. Таким образом, кинетика разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  осложняется необратимым ингибированием катализатора (деактивация под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Кинетическое описание такого сложного процесса требует привлечения адекватных математических моделей, основанных на представлениях о существовании в реакционной среде начальной и конечной форм катализатора различной активности [12].

Процесс каталитического разложения пе-

роксида водорода можно описать, используя следующую кинетическую схему (2):



где  $Z$  — свободный катализатор;  $\text{ZH}_2\text{O}_2$  — комплекс пероксида водорода с катализатором.

Для описания каталитической реакции первого порядка, сопровождающейся образованием промежуточного соединения между катализатором и реагентом, справедливо кинетическое уравнение:

$$r = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + K_M^{-1} c_{\text{H}_2\text{O}_2}}, \quad (3)$$

где  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  — концентрация пероксида водорода;  $c_c$  — концентрация катализатора;  $k_2$  — константа скорости второй стадии схемы (2);  $K_M$  — константа Михаэлиса–Ментен.

В зависимости от соотношения слагаемых в знаменателе уравнения (3), которое определяется устойчивостью комплекса катализатора с реагентом ( $\text{ZH}_2\text{O}_2$ ), а также с учетом необратимой дезактивации катализатора



кинетические уравнения принимают вид:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - k_2' c_0 \tau - \frac{c_0 (k_2 - k_2')}{k_d} + \frac{c_0 (k_2 - k_2')}{k_d} \cdot e^{-k_d \tau} = c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - k_{0f} \tau - \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} + \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} \cdot e^{-k_d \tau}; \quad (5)$$

$$\ln c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \ln c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - \frac{k_2' K_M^{-1} c_0}{1 + K_1 c_1} \tau - \frac{k_2 K_M^{-1} c_0 - k_2' K_M^{-1} c_0}{k_d (1 + K_1 c_1)} + \frac{k_2 K_M^{-1} c_0 - k_2' K_M^{-1} c_0}{k_d (1 + K_1 c_1)} \cdot e^{-k_d \tau} = \ln c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - k_{1f} \tau - \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} + \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} \cdot e^{-k_d \tau}, \quad (6)$$

где  $k_{0i}$ ,  $k_{1i}$  и  $k_{0f}$ ,  $k_{1f}$  — эффективные константы, которые могут быть использованы для сравне-

ния каталитической активности РКС, поскольку характеризуют активность начальной и конечной форм катализатора соответственно.

Обработку экспериментальных данных по уравнениям (5) и (6) проводили нелинейным методом НК в программе Matlab. Параметром минимизации служило среднее квадратическое отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям (5) и (6), а критерием адекватности математической модели выступала его величина, отнесенная к общему количеству точек на кривой ( $\sigma$ ). Необходимо отметить, что для исследованных РКС как в водной среде, так и в смеси ДМФА— $\text{H}_2\text{O}$ , уравнение (6) лучше удовлетворяет экспериментальным данным, чем уравнение (5).

Кинетические параметры, характеризующие активность начальной ( $k_{1i}/c_0$ ) и конечной ( $k_{1k}/c_0$ ) форм катализатора, а также процесс его дезактивации ( $k_d$ ), приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что увеличение концентрации ДМФА в реакционной среде (начальная концентрация пероксида 0.394 моль/л) ведет к уменьшению константы дезактивации катализатора ( $k_d$ ) в 2–2.3 раза, при этом константа, характеризующая активность исходной формы катализатора ( $k_{1i}/c_0$ ), существенно не изменяется. Следовательно, увеличение концентрации ДМФА ведет к увеличению отношения  $k_{1i}/k_d c_0$  и, соответственно, степени разложения пероксида ( $\alpha_{300}$ ) в 1.6–1.7 раза. Значения  $k_{1i}/k_d c_0$  находятся в интервале 1.70–3.66 для соединения 1 и 1.58–3.11 — для 2 и несколько превышают данный параметр для исследованных ранее разнометаллических комплексных соединений меди [7, 13]. Рассчитанная величина  $n$ , показывающая количество превращенных молекул пероксида одной молекулой РКС, также увеличивается при добавлении ДМФА в реакционную смесь. Для исследованных соединений значение параметра  $n$  находится в пределах 620–2080, что существенно (в 2–3 раза) превосходит аналогичный показатель для водорастворимых РКС на основе меди [7].

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 дальнейшем выводе уравнений (10), (11). Изменение величины  $k_{1k}/c_0$  не имеет монотонной зависимости от концентрации ДМФА,

что может быть связано с более сложным изменением каталитической активности конечной формы катализатора в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ДМФА, соотношения  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}/c_0$ , экспериментальных условий и т.д.

Таким образом, присутствие неводного растворителя (ДМФА) не вызывает увеличения эффективной константы скорости разложения пероксида и каталитическая активность РКС не изменяется ( $k_{1i}/c_0$  практически одинаковы). Однако ДМФА существенно повышает устойчивость РКС к дезактивации, что приводит к значительному увеличению степени превращения пероксида и количества молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ , превращенных одним каталитическим центром. Механизм стабилизации РКС, по-видимому, связан с сольватацией молекулами ДМФА каталитически активной формы, что замедляет ее разложение.

Изменение начальной концентрации пероксида (начальная концентрация ДМФА 11.88 моль/л) также влияет на кинетические параметры его разложения (табл. 1). Так, при увеличении начальной концентрации пероксида с 0.197 до 0.788 уменьшается в 1.5–1.7 раза его степень превращения за счет увеличения константы дезактивации катализатора  $k_d$ . Уменьшение  $\alpha_{300}$  при увеличении начальной концентрации пероксида подтверждает участие пероксида в процессе дезактивации катализатора. Вместе с тем величина  $\alpha_{300}$  не может однозначно характеризовать эффективность катализатора в исследуемой реакции. Более адекватным в данном случае является использование параметра  $n$ . Как видно (табл. 1), величина  $n$  сильно увеличивается (от 720–875 до 1890–2080) при возрастании концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Этот факт свидетельствует о том, что равновесие первой стадии схемы (2) смещено в сторону "свободной" формы катализатора, а увеличение концентрации пероксида повышает концентрацию  $\text{ZH}_2\text{O}_2$  и скорость реакции в целом. Данная зависимость косвенно подтверждает правомерность использования уравнения (6) для обработки экспериментальных данных.

Значения  $k_{1i}/c_0$  и константы дезактивации катализатора, полученные для температурного интервала 288–303 К, а также энергии и энтропии активации, определенные из зависимостей

Т а б л и ц а 2

Характеристики разложения пероксида водорода при различных температурах в присутствии РКС

T, К	[Co <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O(L <sup>1</sup> ) <sub>8</sub> ]·4ДМФА·Н <sub>2</sub> O		[Co <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (L <sup>2</sup> ) <sub>6</sub> ]·4ДМФА	
	$k_{1i}/c_0$ , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{1i}/c_0$ , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>
298	61.8	1.69	51.6	1.66
303	90.8	2.05	87.3	1.95
308	144.3	2.26	156.6	2.09
313	241.4	2.71	208.5	2.57
$E_a$ , кДж/моль	70 ± 4	23 ± 2	74 ± 6	21 ± 3
$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К	-9 ± 1		3 ± 1	
R *	0.99	0.99	0.98	0.98

\* R — коэффициент корреляции.

$\ln(k_{1i}/c_0) = f(1/T)$  и  $\ln(k_d) = f(1/T)$ , приведены в табл. 2. Для исследованных РКС эффективные энергии активации, характеризующие разложение пероксида водорода, имеют значения на 10–30 кДж/моль больше, чем полученные для РКС на основе меди, исследованные ранее [7, 13]. Определенные эффективные энтропии активации близки к нулю (табл. 2). Большие значения  $E_a$  в данном случае можно объяснить сложностями, возникающими при координации пероксида из-за стерических затруднений, вызванных присутствием объемных лигандов. Однако такие затруднения, по-видимому, способствуют увеличению устойчивости каталитически активной формы. Для исследованных РКС характерны меньшие значения константы дезактивации, причем она увеличивается всего в 1.5–1.6 раза, в то время как  $k_{1i}/c_0$  возрастает в 3.9–4 раза (табл. 2). Полученные результаты позволяют говорить о большем увеличении  $k_{1i}/c_0$  по сравнению с  $k_d$  за счет стабилизации каталитически активной формы молекулами ДМФА. Симбатное поведение рассмотренных констант свидетельствует о параллельности процессов дезактивации комплекса и разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , катализируемого этим комплексом, что подтверждает правильность представления о дезактивации как о процессе, проходящем во время каталитического акта.

Как следует из анализа литературных данных, для комплексных соединений железа и ко-

бальта [14—17] и собственных данных для комплексных соединений меди [7, 13], кажущаяся энергия активации разложения пероксида увеличивается с увеличением размера (сложности) лиганда. Энтропии активации при увеличении размеров лигандов также возрастают и в некоторых случаях становятся положительными [14—17]. Таким образом, при прочих равных условиях, увеличение скорости реакции с ростом температуры будет тем значительней, чем больше (объемнее) лиганд в комплексном соединении. Этот факт также объясняется значительным влиянием температуры на доступность центрального атома в случае больших лигандов.

Невысокие энергии активации, характеризующие процесс разложения исследованных РМС, также являются эффективными и, по сути, указывают на незначительный прирост скорости разложения РМС с увеличением температуры за счет их дополнительной стабилизации молекулами ДМФА.

Примерно одинаковую каталитическую активность тетра- и гексаэдричного комплексов можно объяснить тем, что в масс-спектрах их растворов в ДМФА обнаружены частицы подобного состава.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что присутствие ДМФА увеличивает устойчивость РКС к дезактивации (или каталитически активной формы к дезактивации) в реакции разложения пероксида водорода. С помощью предложенной математической модели описана полная кинетическая кривая разложения  $H_2O_2$ , найдены константы, характеризующие как основной, так и параллельный процесс необратимой дезактивации РКС.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, що різнометалічні сполуки  $[Co_4Fe_2O(L^1)_8] \cdot 4DMFA \cdot H_2O$  і  $[Co_2Fe_2(L^2)_6] \cdot 4DMFA$  є ефективними каталізаторами реакції розкладу пероксиду водню. Активність цих сполук упродовж реакції суттєво зменшується, що пояснюється їх розкладом під дією реакційного середовища. Встановлено, що додавання в реакційну суміш ДМФА суттєво підвищує стійкість досліджених комплексних сполук до дезактивації та ступінь перебігу реакції розкладу  $H_2O_2$ . Роз-

раховано основні кінетичні характеристики процесів, а також їх енергії активації.

**SUMMARY.** Compounds  $[Co_4Fe_2O(L^1)_8] \cdot 4DMFA \cdot H_2O$  and  $[Co_2Fe_2(L^2)_6] \cdot 4DMFA$  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 their decomposition at reaction medium. It is shown, that the addition of DMF in the reaction medium significantly increases the stability of the investigated compounds to decomposition and the conversion level of the  $H_2O_2$ . Constants of processes and their activation energies have been calculated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kahn O. Molecular Magnetism. -New York: VCH, 1993.
2. Zanello P., Tamburini S., Vigato P.A., Mazzocchin G.A. // Coord. Chem. Rev. -1987. -77. -P. 165—273.
3. Kaim W., Schwederski B. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. -Chichester: Wiley, 1995.
4. Масперс К. Гомогенный катализ переходными металлами. -М.: Мир, 1983.
5. Wostek-Wojciechowska D., Jeszka J.K., Amiens C. et al. // J. Coll. Interf. Sci. -2005. -287, № 1. -P. 107—113.
6. Girardon J.S., Lermontov A.S., Gengembre L. et al. // J. Catal. -2005. -230, № 2. -P. 339—352.
7. Диук В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, №12. -С. 96—101.
8. Яцимирский В.К., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Диук В.Е. // Там же. -2009. -75, № 3—4. -С. 43—48.
9. Диук В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г., Козкозей В.Н. // Там же. -2010. -76, № 3—4. -С. 36—41.
10. Chygorin E.N., Nesterova O.V., Rusanova J.A. et al. // Inorg. Chem. -2012. -51, № 1. -P. 386—396.
11. Практикум по физической химии / Под ред. И.В.Кудряшова. -М.: Высш. шк., 1986.
12. Шмид П., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
13. Диук В.Е., Шевченко Д.В., Безуглая Т.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -41, № 1. -С. 17—23.
14. Prasad R.V., Thakkar N.V. // J. Molecular Catal. -1994. -92, № 1. -P. 9—20.
15. Oliveira S.F., Espinola J.G.P., Lemus W.E.S. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -1998. -136, № 1—2. -P. 151—154.
16. El-Sheikh M.Y. // Colloids and Surfaces. -1991. -60, № 1. -P. 97—106.
17. Salem I.A. // J. Molecular Catal. -1994. -87, № 1. -P. 25—32.