

**Т. Л. Ракитська, А. С. Труба
Т. О. Кіосе, Л. А. Раскола**

Металокомплексний каталіз редокс-реакцій

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба
Т. О. Кіосе, Л. А. Раскола

**Металокомплексний каталіз
редокс-реакцій за участю
газоподібних токсичних речовин**

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

ОДЕСА
ОНУ
2015

УДК 544.473-039.63-386-13(075.8)

ББК 24.544.5я73

М197

Рекомендовано до друку Науково-методичною радою

ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 10 від 30.06. 2015 р.

Рецензенти:

Г. Л. Камалов – доктор хімічних наук, академік НАН України, професор, завідувач відділу каталізу ФХІ імені О. В. Богатського НАН України;

Л. П. Олексенко – доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

О. А. Голуб – доктор хімічних наук, професор, декан факультету природничих наук Києво-Могилянської академії.

Ракитська Т. Л. та ін.

М197 Металокомплексний каталіз редокс-реакцій за участю газоподібних токсичних речовин : навчальний посібник для студентів хімічного факультету за спеціальністю «Хімія» / Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе, Л. А. Раскола. – Одеса : Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2916. – 200 с.

ISBN 978-617-689-168-0

У посібнику розглядаються загальнотеоретичні питання металокомплексного каталізу редокс-реакцій за участю малих молекул (PH_3 , CO , O_3 , SO_2) та фізико-хімічні основи знешкодження зазначених токсичних газоподібних речовин; представлені методичні вказівки до виконання студентами науково-дослідних робіт в галузі металокомплексного каталізу.

Призначений для викладачів, фахівців в галузі каталізу, аспірантів і студентів хімічних факультетів.

УДК 544.473-039.63-386-13(075.8)

ББК 24.544.5я73

ISBN 978-617-689- 168-0

© Т. Л. Ракитська, А. С.Труба, Т. О. Кіосе, 2016

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2016

ПЕРЕДМОВА

Введення в експлуатацію в 60-70-х роках минулого століття нових хімічних, і не тільки хімічних, виробництв, а також інтенсифікація існуючих підприємств призвели до збільшення газоподібних викидів, погіршення екологічної ситуації в цілому і на робочих місцях зокрема. Виникла гостра потреба в розв'язанні науково-технічних питань, пов'язаних із захистом не тільки довкілля, але й внутрішнього середовища людини від впливу токсичних газоподібних речовин, серед яких найбільш поширені монооксид вуглецю (CO), озон (O_3), сполуки фосфору (PH_3 , P_4 , P_2O_5), фтору (HF , SiF_4), сірки (SO_2 , H_2S), азоту (NO_x) та ін. Ці речовини відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями і тому очистка повітря може бути реалізована тільки за багатоступінчатою схемою, згідно з якою в першу чергу здійснюється очистка від аеродисперсних часточок, в другу – хемосорбційне поглинання HF , SiF_4 , P_2O_5 , SO_2 і P_4 . Ця частина загальної задачі була вирішена завдяки використанню фільтруючих матеріалів для уловлювання аеродисперсних часточок та іонообмінних волокнистих матеріалів, що здійснюють хемосорбційне поглинання кислих газів. Складніше вирішується питання з такими сполуками як CO , PH_3 і O_3 , оскільки для їх перетворення в нетоксичні або малотоксичні речовини необхідні каталізатори окиснення (CO , PH_3) і розкладу (O_3).

Останнім часом у галузі каталізу опубліковано фундаментальні монографії та навчальні посібники (Гончарук В. В., Камалов Г. Л., Ковтун Г. А. и др., 2002; Крылов О. В., 2004; Темкин О. Н., 2008; Власенко В. М., 2010). В перелічених працях не розглядаються теоретичні та практичні питання металокомплексного каталізу в охороні навколишнього середовища та людини, а саме, низькотемпературного знешкодження надзвичайно токсичних

газоподібних речовин – фосфіну, монооксиду вуглецю, озону та діоксиду сірки.

При написанні навчального посібника використано науковий та науково-методичний досвід авторів, узагальнений в монографіях, лекційних курсах (Т. Л. Ракитська), кандидатських дисертаціях (А. С. Труба, Л. А. Раскола, Т. О. Кіосе), в численних оглядах, статтях і звітах з науково-дослідної роботи, яка впродовж останніх років виконується в рамках пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки «Рациональне природокористування» та пріоритетного тематичного напрямку «Технології очищення та запобігання забрудненню атмосферного повітря» (Міністерство освіти та науки України). В посібнику використані також результати досліджень, співавторами яких є професори Еннан А. А. (Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України), Голуб О. А. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка), Олексенко Л. П. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка), Гладишевський Р. Є. (Львівський національний університет імені Івана Франка), доцент Василечко В. О. (Львівський національний університет імені Івана Франка).

Посібник складається з трьох частин. В першій частині розглядаються загальнотеоретичні питання металокомплексного каталізу редокс-реакцій за участю малих молекул (PH_3 , CO , O_3 , SO_2); друга частина присвячена фізико-хімічним основам знешкодження зазначених токсичних газоподібних речовин; третя – методичним вказівкам до виконання студентами науково-дослідних робіт в області металокомплексного каталізу. В посібнику наводяться питання та тести для самоконтролю знань студентами.

Автори висловлюють велику подяку кандидату хімічних наук Волковій Віталії Яківні та провідному фахівцю Будановій Ніні Олексіївні за допомогу під час підготовки рукопису.

Автори щиро вдячні рецензентам: академіку НАН України, доктору хімічних наук, професору Камалову Г. Л., доктору хімічних наук, професору Олексенко Л. П., доктору хімічних наук, професору Голубу О. А. за дискусію та цінні зауваження.

1. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ

Поняття «каталіз» та «каталізатори» зазнавали змін та уточнень залежно від рівня знань в цій галузі. Сучасне формулювання каталізу як явища вбирає сукупність попередніх визначень: «Каталіз – це вибіркове прискорення одного з термодинамічно можливих напрямів реакції в присутності речовин (каталізаторів), які багаторазово беруть участь у проміжних хімічних взаємодіях з учасниками реакції, але після кожного циклу відновлюють свій хімічний склад».

1.1. Загальні властивості каталізаторів

1. Каталізатор прискорює тільки ту реакцію, яка є термодинамічно можливою, тобто $\Delta G < 0$.

Каталізатор не змінює величину термодинамічної функції, що характеризує реакцію. Для тієї ж самої реакції як у відсутності, так і у присутності каталізатора зміна, наприклад, ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG залишається однаковою. Внаслідок того, що ΔG і константа рівноваги (K_p) пов'язані між собою співвідношенням

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \quad (1.1)$$

то виходить, що каталізатор не впливає на положення рівноваги хімічної реакції. Каталізатор однаково прискорює пряму і зворотну реакцію; він лише прискорює встановлення рівноваги, але не зсуває рівноваги.

2. Каталізатор реагує із вихідними речовинами, утворюючи проміжні нестійкі сполуки, які розкладаються на продукти реакції. Утворення такої сполуки супроводжується підвищенням ентропії і зниженням енергії активації. Профілі каталітичної і некаталітичної реакцій відрізняються, що видно з рис. 1.1.

Для каталітичної реакції $A + B \xrightarrow{K} C + D$ стадії процесу можуть бути представлені так (K – каталізатор):



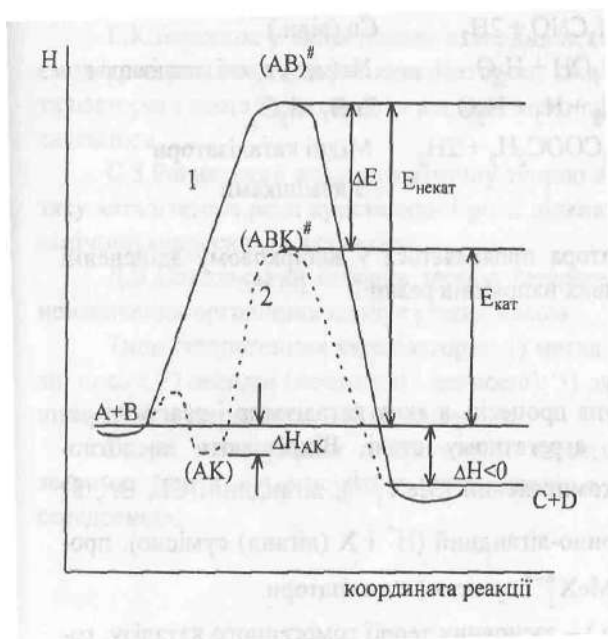


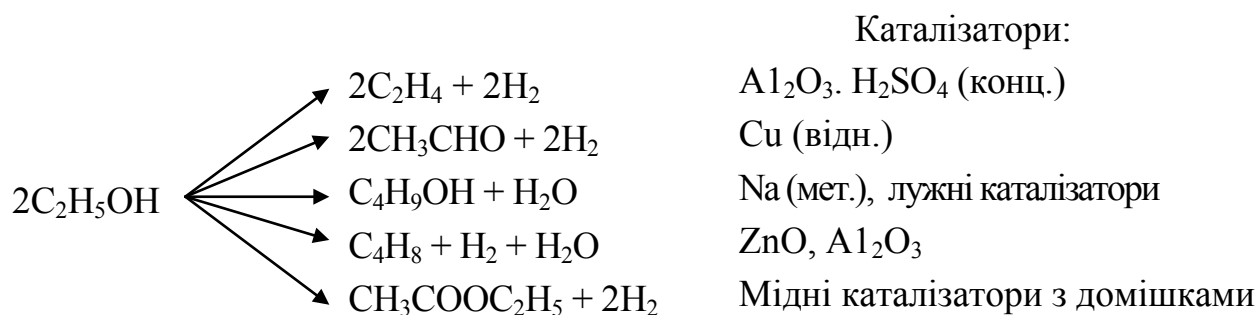
Рис. 1.1. Профіль некаталітичної (1) і каталітичної (2) реакцій

Стадії відображають утворення проміжного комплексу (1.2) і активного комплексу (1.3), який за лімітуючою реакцією (1.4) перетворюється в продукти з регенерацією каталізатора. З рис. 1.1 також видно, що каталізатор знижує енергію активації процесу. За суттю ця схема відображає основні положення теорії гомогенного каталізу, яка була розроблена Є. І. Шпитальським [Шпитальский Е. И., 1925; Spitalsky E., 1926]:

- Каталізатор утворює з реагуючою речовиною реакційноздатні нестійкі сполуки.
- Проміжна сполука утворюється відносно швидко і цей процес є взаємозворотним.
- Нестійка проміжна сполука повільно розкладається на продукти реакції і молекулу каталізатора.
- Загальна швидкість процесу пропорційна концентрації проміжного продукту.

3. Каталізатор характеризується вибірковістю або селективністю – здатністю здійснювати переважно один з багатьох термодинамічно можливих у даних умовах напрямків реакції. Як приклад можна розглянути каталітичні реакції за участю етилового спирту.

Специфічність дії каталізатора проявляється у вибіркового здійсненні одного з термодинамічно можливих напрямків реакції



1.2. Класифікація каталітичних процесів та каталізаторів

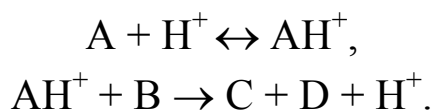
Каталітичні процеси з урахуванням фазового складу системи поділяються на гомогенні та гетерогенні.

Гомогенний каталіз – група процесів, в яких каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одному агрегатному стані. Найбільш поширеними є випадки, коли каталізатор знаходиться в розчинному молекулярно-дисперсному стані. На цей час можна стверджувати, що гомогенний каталіз охоплює взагалі дві області – це кислотно-основний та металокомплексний каталіз. Однак каталітичні властивості в редокс-реакціях виявляють і такі прості іони, як Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , SO_4^{2-} та інші, що беруть участь в переносі електрона між окисником і відновником. Більш того, часто потрібний ефект може бути досягнутий шляхом застосування двох типів біфункціональних каталізаторів, що містять іони водню та ліганди (протонно-лігандний каталізатор) або іони водню та комплекси металів (протонно-металокомплексний каталізатор).

Каталіз іонами водню (кисотно-основні каталізатори). Активація реагентів звичайно здійснюється шляхом комплексоутворення їх з каталізатором. Каталітична дія кислот пов'язана з тим, що один з реагентів є основою, а кислота, передаючи йому протон, переводить цю сполуку в протоновану форму, що характеризується більш високою реакційною здатністю. Приєднання протона є ефективним способом перерозподілу електронної густини в реагуючій молекулі.

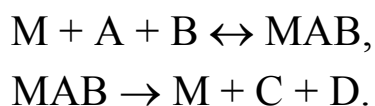
Припустимо, реакція $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ перебігає в присутності іонів водню.

Прискорення цієї реакції іонами водню (H^+) обумовлене тим, що проміжний комплекс AH^+ реагує з молекулою В значно швидше, чим безпосередньо сполуки А і В між собою:



У проміжному комплексі протон виявляє тенденцію відібрати електрон у реактанта А, що полегшує або розрив зв'язку, або атаку нуклеофільних реагентів на субстрат.

Каталіз комплексами металів (металокомплексні каталізатори). Каталіз комплексами металів (М) формально перебігає аналогічно протонному. Подібним же способом формується проміжний комплекс, що містить або обидва реактанти (МАВ), або один з реактантів:

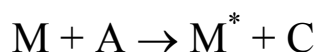


Під час внутрішньосферного перетворення проміжного комплексу утворюються продукти реакції та регенерується вихідний іон металу. Приєднання протона і комплексів металів часто призводить до подібних змін розподілу електронної густини в проміжному комплексі. Однак, поляризуюча сила протона значно більше, ніж в іонів металів, тому що відстань між протоном і субстратом зазвичай коротше, чим довжина зв'язку метал-субстрат. Крім того, заряд на іоні металу нейтралізується лігандами. На цьому, властиво, і закінчується формальна аналогія між дією протонної кислоти і металокомплексу (апротонної кислоти).

Апротонна кислота на відміну від протонної може виступати як каталізатор в нейтральних розчинах, в яких перебігають біологічні процеси. Іони перехідних металів активують реактанти не тільки за рахунок донорно-акцепторного переносу електронів, але також за рахунок дативного перерозподілу електронної густини.

Каталіз лігандами (лігандні каталізатори). Ліганди каталізують реакції, в яких одними з реактантів є іони металів: наприклад, реакції окиснення іонів металів киснем, пероксидом водню, азотною

кислотою; реакції відновлення іонів металів монооксидом вуглецю, воднем, фосфіном, ацетиленом, етиленом; реакції переносу електронів між іонами металів та ін. Швидкості перелічених процесів суттєво змінюються шляхом варіювання природи лігандів. Ліганд у таких реакціях виконує роль каталізатора. Він активує іон металу та інший реактант шляхом утворення з ними проміжної комплексної сполуки. Передбачувана реакція



перебігає значно швидше в присутності ліганду L, тому що в проміжному комплексі (MLA)

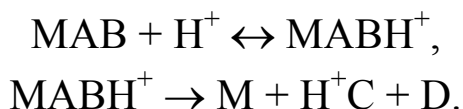


створюються сприятливі умови для взаємодії між M і A. Ліганд L активує реактанти подібно звичайним апротонним каталізаторам. Справа в тому, що в молекулі ліганду поряд з неподіленими парами електронів є також вільні орбіталі. Ці вільні орбіталі можуть приймати електрони із заповнених орбіталей атома металу, при цьому утворюється π -зв'язок, який доповнює σ -зв'язок, що виникає за рахунок неподіленої пари електронів ліганду. Таким шляхом висока електронна густина на атомі металу делокалізується лігандами, тобто іон металу активується. Здатність лігандів приймати електрони на порожні π -орбіталі з низькою енергією називається π -кислотністю. Таким чином, ліганд L активує реактанти проміжного комплексу MLA завдяки своїм π -кислотним і σ -основним властивостям.

Протонно-апротонні каталізатори. Через відмінність у механізмах активації протонними та апротонними кислотами досить часто зустрічаються процеси, швидкість і вибірковість яких змінюються тільки при використанні біфункціонального каталізатора, що містить протонну і апротонну кислоти. При цьому слід розрізняти два наступні типи каталізаторів: біфункціональний, що вміщує ліганд і протон (протонно-лігандний каталізатор), і каталізатор, що складається з іона металу і протона (протонно-металокомплексні каталізатори).

Протонно-лігандні каталізатори. Іон водню разом з лігандним каталізатором здатний суттєво змінити швидкість реакції, тобто швидкість перетворення проміжного комплексу MLA значно менше швидкості розпаду сполуки MALH^+ на продукти реакції.

Протонно-металокомплексні каталізатори. Іони водню здатні змінювати активність металокомплексного каталізатора, тому що можуть взаємодіяти із проміжним комплексом (MAB) з утворенням нового проміжного комплексу, що вже містить іон водню (MABH^+):



Завдяки виникненню сполуки (MABH^+) реакція між А і В перебігає швидше й у потрібному напрямку. Іон водню в проміжному комплексі може бути безпосередньо зв'язаний з іоном металу, реагентом або лігандом.

Гетерогенний каталіз – процеси, в яких каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в різних агрегатних станах. Як правило, каталізатор – це тверда речовина, а реагенти знаходяться в газоподібному або розчиненому стані. Найбільш поширені гетерогенні каталізатори за формою знаходження активних компонентів – це металічні, оксидні, оксидно-металічні, які частіше за все для покращення їх технічних характеристик наносять різними способами на пористі носії (SiO_2 , Al_2O_3 , цеоліти, природні сорбенти, вуглецеві матеріали та ін.). На цей час інтенсивно ведуться дослідження в галузі мікрогетерогенного каталізу. Границі розмірів мікрогетерогенних каталізаторів досить умовні: 1-2 нм – великі кластери, 2-10 нм – гігантські кластери, 10-30 нм – колоїдні частинки.

Наведена схема (рис. 1.2) відображає взаємозв'язок між гомогенним та гетерогенним каталізом на прикладі металічних каталізаторів.

В наступних розділах розглядаються загальні питання механізмів дії протонно-лігандних та протонно-металокомплексних каталізаторів у редокс-реакціях; питання фізико-хімічного обґрунтування вибору низькотемпературних каталізаторів

знешкодження фосфіну, монооксиду вуглецю, озону, а також практичні аспекти використання каталізаторів в засобах захисту навколишнього середовища та органів дихання людини.

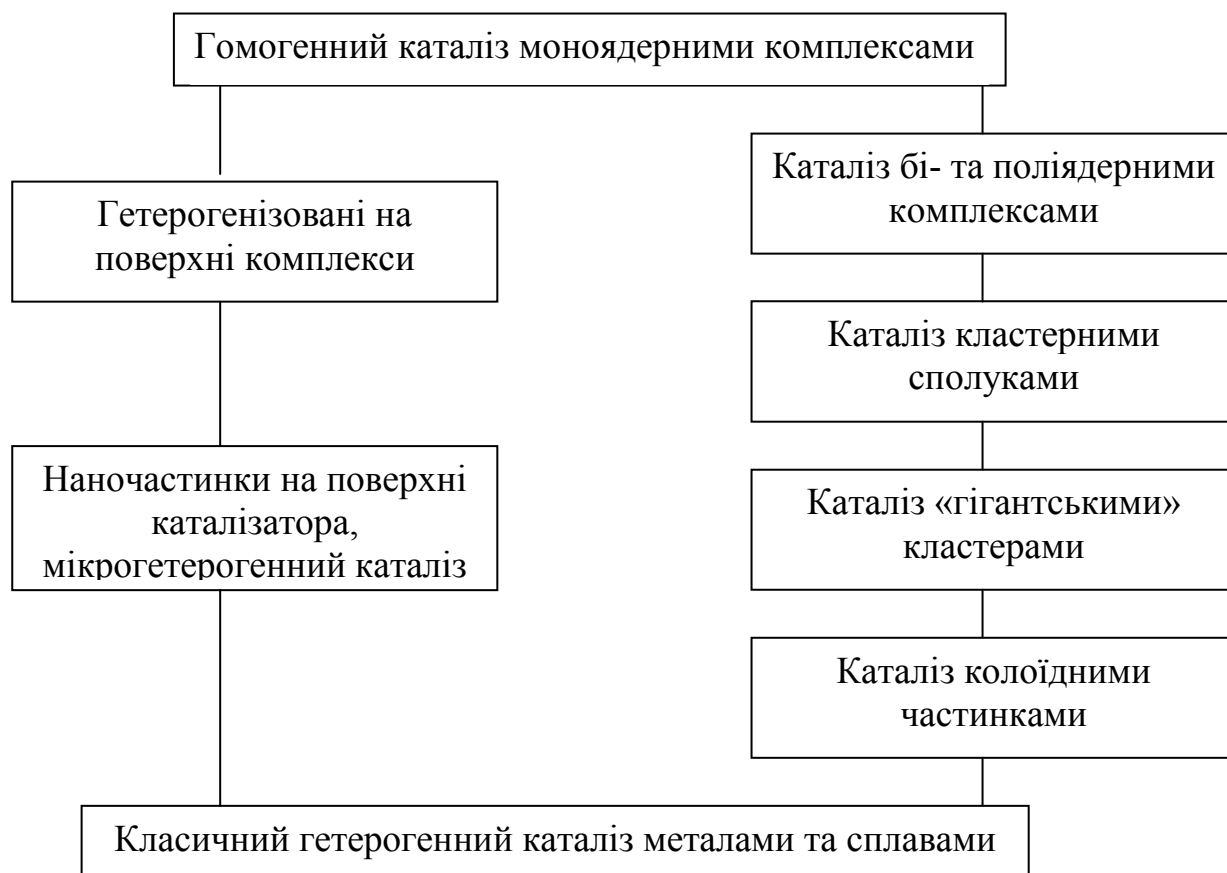


Рис. 1.2. Схема взаємозв'язку між гомогенним та гетерогенним каталізом [Гончарук В. В. и др., 2002]

1.3. Загальні та специфічні вимоги до розробки каталізаторів для засобів захисту навколишнього середовища та людини

Питання уловлювання та знешкодження таких розповсюджених токсичних речовин, як CO , PH_3 і O_3 , пов'язані з розробкою каталізаторів, перспективи застосування яких залежать від вмісту в їх складі благородних металів і обумовлені вимогами надійної, ефективної роботи при температурі навколишнього середовища, атмосферному тиску, підвищеному вмісті в повітрі парів води та низької вхідної концентрації токсичних речовин (15-30 ГПК), що є не тільки вигідним з енергетичної точки зору, але й важливим при використанні каталізаторів у засобах індивідуального захисту органів

дихання (ЗІЗОД) установках санітарної очистки повітря, де низька температура є необхідною умовою експлуатації подібного устаткування.

Незважаючи на численні патенти та авторські свідоцтва, що торкаються каталізаторів (рідкофазні металокомплексні, оксидні та металеві) окиснення або відновлення токсичних газоподібних речовин, лише деякі з них були реалізовані в ЗІЗОД. Це обумовлено, головним чином, специфічними вимогами до таких каталізаторів. До каталізаторів респіраторного призначення, крім загальних, пред'являються також і специфічні вимоги:

- забезпечення стабільної очистки повітря від токсичних газоподібних речовин до ГПК і нижче при вхідних характеристиках повітряного потоку (якісний і кількісний склад; температура; вологість), що постійно змінюються;

- висока активність каталізатора при оптимальному часі контакту з газом, що очищується (у полегшеному респіраторі – не більш 0,04 с, в установках – не більш 2 с) і високої відносної вологості газоповітряної суміші (ГПС);

- проста, дешева та екологічно безпечна технологія отримання каталізатора;

- технологічність каталізатора, тобто його гарна пристосовність до різних геометричних форм засобів захисту органів дихання;

- невелика маса і низький аеродинамічний опір;

- відповідність санітарно-хімічним і токсикологічним нормам, що пред'являються до ЗІЗОД.

Зазначене коло вимог до каталізаторів, що застосовуються у системах життєзабезпечення (протигази, респіратори, автономні дихальні апарати та ін.), ставить перед дослідниками, технологами, конструкторами та іншими учасниками складного процесу створення нового продукту ряд завдань: розробку високоефективних низькотемпературних каталізаторів; конструювання легко замінних каталітичних пристроїв (змінні фільтри, картриджі, коробки і тому подібне); здійснення комплексних технічних заходів для реалізації того або іншого рішення.

З точки зору сформульованих вимог, очевидно, що каталізатори рідкофазного окиснення фосфіну, монооксиду вуглецю та розкладу озону не можуть використовуватися в ЗІЗОД, а багато відомих металевих, оксидних і оксидно-металевих каталізаторів теж не відповідають переліченим вище вимогам. Для підвищення активності зазначених каталізаторів у присутності парів води в їх склад вводять благородні метали (срібло, платину, паладій) і оксид срібла (Ag_2O) у кількості від 1 до 10 мас. %, а для поглинання контактних отрут – хемосорбенти. При цьому обмежуються можливості варіювання активності, ускладнюється не тільки склад каталізатора, але й технологія його отримання.

В 70-х роках ХХ-го століття дослідники зосередились на вивченні стану металокомплексів на поверхні різних носіїв і були вперше запропоновані нанесені (закріплені) металокомплексні каталізатори (НМКК або ЗМКК), призначені для здійснення реакцій полімеризації, гідрування, гідроксилювання, ізомеризації та ін. Каталізатори такого типу виявилися перспективними для рішення питань екологічного каталізу.

Нанесені металокомплексні каталізатори поєднують у собі кращі властивості гомогенних і гетерогенних каталізаторів завдяки можливості: 1) варіювання активності каталізатора за рахунок зміни природи носія та поверхневих лігандів, природи центрального атома та числа лігандів у координаційній сфері; 2) формування не тільки моноядерних, але й гетероядерних металокомплексних сполук; 3) зменшення вмісту, а в деяких випадках, наприклад у каталізаторах окиснення фосфіну та розкладу озону, виключення зі складу благородного металу Pd(II) ; 4) спрощення технології виробництва каталізаторів.

Теоретичне обґрунтування можливості цілеспрямованого регулювання активності нанесених металокомплексних каталізаторів, ґрунтується на уявленнях про внутрішньосферні механізми окисно-відновних реакцій у розчині за участю металокомплексів і газоподібних молекул монооксиду вуглецю, фосфіну і озону. У цьому зв'язку в посібнику розглядаються аналогії формування

металокомплексних каталізаторів як у розчині, так і на поверхні, а також особливості, обумовлені фізико-хімічними властивостями пористих носіїв.

Контрольні питання до розділу 1

1. Надайте сучасне формулювання каталізу.
2. Проаналізуйте термодинамічні чинники, що обумовлюють здійснення каталітичного процесу.
3. Наведіть профілі не каталітичної і каталітичної реакції. На що впливає каталізатор?
4. Наведіть схему модельної каталітичної реакції та основні положення теорії Шпیتالського Є. І.
5. Що таке вибірковість (селективність) каталізатора?
6. Що таке гомогенний каталіз та назвіть типи гомогенних каталізаторів.
7. Які специфічні вимоги до розробки каталізаторів, що використовують в засобах індивідуального захисту органів дихання людини від газоподібних токсичних речовин.

2. СКЛАД ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

2.1. Загальні положення

Відомо, що реакційна (каталітична) активність металокомплексів залежить від природи центрального атома, лігандів, а також числа лігандів у координаційній сфері. Дослідження механізму комплексоутворення в розчині та розрахунки послідовних констант, що характеризують стійкість комплексів певного складу, є досить складними процедурами. Очевидно, внаслідок цього послідовні константи стійкості комплексів, знайдені незалежними методами, суттєво різняться за величиною. Наочним коментарем до останнього є дані, наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Послідовні константи стійкості хлоридних комплексів Cu(II) і Pd(II) у водному розчині

Комплекс	$\lg \alpha_1$	$\lg \alpha_2$	$\lg \alpha_3$	$\lg \alpha_4$	Метод визначення
$\text{CuCl}_{j\text{aq}}^{2-j}$	0,11 (1,0)*	-0,64 (1,0)	—	—	спектрофотометричний
	-0,30 (3,0)	-1,09 (3,0)	—	—	кінетичний
	1,0 (0,4)	—	—	—	спектрофотометричний
	0,6 (5,0)	0,068 (5,0)	-0,39 (5,0)	-0,92 (5,0)	спектрофотометричний
$\text{PdCl}_{j\text{aq}}^{2-j}$	6,2	4,7	2,5	2,6	спектрофотометричний
	—	3,03	2,18	1,34	спектрофотометричний
	3,98	3,24	2,30	2,0	
	4,47	3,28	—	—	спектрофотометричний

* Тут і далі в круглих дужках зазначена іонна сила розчину

У випадку поверхневих металокомплексних сполук розрахунки констант стійкості значно ускладнюються. Термодинамічні основи і математичні моделі розрахунків констант стійкості поверхневих комплексів узагальнені в роботах Ю. В. Холіна [Холин Ю. В., 2000]. Нами розроблений кінетичний метод, за допомогою якого можна визначити константи стійкості розчинених і нанесених комплексів, а також кінетичні константи, що характеризують реакційну (каталітичну) активність комплексів певного складу.

2.1.1. Кінетичний метод

Хімічні реакції (стехіометричні та каталітичні), як правило, багатостадійні, тому кінетичні рівняння таких реакцій можна виразити в елементарних функціях. Для спрощення системи диференціальних рівнянь широко використовується наближений метод стаціонарних концентрацій. В основу методу покладено припущення, що у відкритій системі швидко встановлюється режим, при якому швидкості утворення та витрати проміжних сполук в окремих елементарних реакціях стають приблизно рівними, тобто $d[Int]/dt = 0$, де $[Int]$ – концентрація проміжної сполуки. Такий режим називається стаціонарним, а відповідні йому концентрації проміжних сполук, що є функціями вихідних концентрацій – стаціонарними. Швидкість реакції є функцією стаціонарних концентрацій (активностей) усіх компонентів досліджуваної системи, тому для встановлення кінетичного рівняння необхідно дослідити вплив концентрації (активності) кожного з них на швидкість реакції. Отримані кінетичні закономірності, а також відомості про властивості реагуючих компонентів дозволяють зробити висновок про механізм реакції та стадію, яка лімітує процес. У разі розв'язання кінетичного рівняння можна обчислити ряд термодинамічних і кінетичних констант.

Для реакцій з участю декількох комплексних сполук, що відрізняються природою і числом лігандів, характерно те, що реакційноздатними (каталітично активними) є лише комплекси певного складу. Кінетичний метод дозволяє ідентифікувати присутні

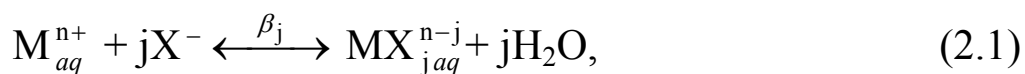
в системі комплекси шляхом порівняння значень їх послідовних констант стійкості, розрахованих на підставі кінетичних даних, зі значеннями, отриманими незалежним шляхом. Відносна реакційна здатність комплексів визначається шляхом порівняння величин їх кінетичних констант.

Зіставлення діаграм розподілу комплексів і даних щодо впливу на швидкість реакції концентрації ліганду, що варіюється, дозволяє визначити склад комплексів, відповідальних за реакцію, і отримати кінетичне рівняння процесу.

Кінетичний метод К. Б. Яцимирського застосовується для розрахунків загальної константи стійкості (β_j) комплексів у розчині та константи швидкості реакції між одним з реагентів і каталізатором. Названий метод, удосконалений у роботах Д. В. Сокольського і Я. А. Дорфмана, дозволив на підставі кінетичних даних розрахувати послідовні константи стійкості (α_j) комплексів і парціальні кінетичні константи (K_j), що характеризують активність комплексу певного складу. У роботах Т. Л. Ракитської обґрунтована можливість застосування кінетичного методу для розрахунків констант стійкості та парціальних кінетичних констант поверхневих комплексів.

2.1.2. Розрахунки частки комплексів складу MX_j^{n-j}

Комплексоутворення в розчині відбувається послідовно і у загальному вигляді рівняння запишеться так:



де X^- – ацидоліганд (Cl^- , Br^- , F^- , I^- , CNS^-), який має слабку спорідненість до іона водню. На положення рівноваги (2.1) впливає активність лігандів (a_{X^-}) та активність води (a_{H_2O}). Іони водню безпосередньо не впливають на цю рівновагу, але за рахунок зниження активності води зсувають рівновагу праворуч, тобто сприяють утворенню комплексів з більшим числом лігандів або збільшенню частки комплексів з певною кількістю лігандів в координаційній сфері.

Сумарна концентрація $C_{Me^{n+}}$ знаходиться за умови:

$$C_{Me^{n+}} = \sum_{j=0}^N [MeX_j^{n-j}], \quad (2.2)$$

де N – число комплексних форм.

З урахуванням рівноваги (2.1) і умови (2.2) можна знайти функцію закомплексованості:

$$\Phi = \frac{C_{Me^{n+}}}{[Me^{n+}]} = \sum_{j=0}^N \beta_j a_{X^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}, \quad (2.3)$$

де β_j – загальна константа стійкості комплексів; $\beta_0=1$, $\beta_1=\alpha_1$; $\beta_2=\alpha_1\alpha_2$ и т. д.; α_1 , α_2 и т. д. – послідовні константи стійкості, а також розрахувати частку (χ_j) кожної комплексної форми

$$\chi_j = \frac{\beta_j a_{X^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}}{\sum_{j=0}^N \beta_j a_{X^-}^j \cdot a_{H_2O}^{N-j}}. \quad (2.4)$$

Найбільш простим є випадок, коли $N = 1$. У системі перебувають два комплекси складу Me_{aq}^{n+} (χ_0) та MeX_{aq}^{n-1} (χ_1) і частку кожного можна розрахувати за формулою

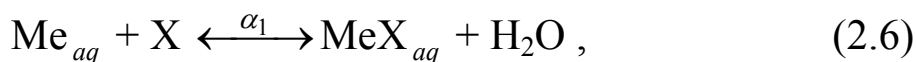
$$\chi_j = \frac{\beta_j a_{X^-}^j \cdot a_{H_2O}^{1-j}}{\sum_{j=0}^1 \beta_j^* a_{X^-}^j \cdot a_{H_2O}^{1-j}}, \quad (2.5)$$

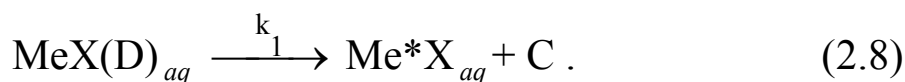
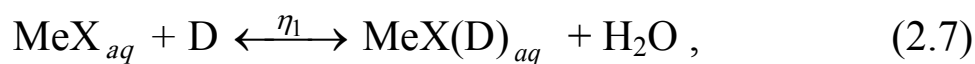
де $\beta_0 = 1$, $\beta_1 = \alpha_1$.

2.1.3. Розв'язання кінетичних рівнянь

Унаслідок розв'язання кінетичних рівнянь графічним методом отримують дані про послідовні константи стійкості комплексних сполук та парціальну кінетичну константу, яка характеризує реакційну (каталітичну) здатність комплексу певного складу.

Нехай процес $Me + D = Me^* + C$ є одномаршрутним (бере участь тільки один комплекс) і зі збільшенням концентрації (активності) ліганду X швидкість реакції W зростає. У загальному вигляді механізм модельної реакції (заряди опущені) може бути представлений наступними рівняннями:





З урахуванням лімітуючої стадії (2.8) формула для розрахунку швидкості процесу запишеться у вигляді:

$$W = \frac{d[\text{Me}]}{d\tau} = k_1 [\text{MeX(D)}], \quad (2.9)$$

або

$$W = k_1 \eta_1 [\text{MeX}][\text{D}], \quad (2.10)$$

де k_1 – константа лімітуючої стадії, η_1 – константа утворення проміжного комплексу.

За умови $C_{\text{Me}} = [\text{Me}] + [\text{MeX}]$ можна знайти рівноважну концентрацію комплексу MeX і тоді

$$W = \frac{k_1 \eta_1 C_{\text{Me}} C_{\text{D}} \alpha_1 a_{\text{X}}}{(a_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha_1 a_{\text{X}})}. \quad (2.11)$$

Рівняння (2.11) можна привести до лінійного вигляду:

$$\frac{1}{W} = \left(\frac{1}{k_1 \eta_1 C_{\text{Me}} C_{\text{D}}} \right) + \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{k_1 \eta_1 C_{\text{Me}} C_{\text{D}} \alpha_1 a_{\text{X}}} \right). \quad (2.12)$$

У цьому випадку на графіку $(1/W) - (a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}})$ буде спостерігатися одна лінійна ділянка з кутовим коефіцієнтом

$\text{tg } \varphi = \frac{b_1}{\alpha_1}$, де $b_1 = \frac{1}{k_1 \eta_1 C_{\text{Me}} C_{\text{D}}}$ – відрізок, що відтинається на осі

ординат. Виходячи з довжини відрізка b_1 можна визначити добуток констант $K_1 = k_1 \eta_1$, який називається кінетичною константою, що характеризує парціальну реакційну здатність комплексу складу MeX . Кінетичне рівняння (2.11), з урахуванням частки активного комплексу (χ_1), розрахованої за формулою (2.5), виражають через ефективну константу швидкості:

$$k_{\text{еф}} = \frac{W}{C_{\text{Me}} C_{\text{D}}} = K_1 \chi_1. \quad (2.13)$$

У тому випадку, коли реакція перебігає за двома, трьома і т. д. маршрутами, тобто за участю двох, трьох і т. д. комплексних форм,

рівняння (2.12) ускладнюється, а на графіку в координатах лінійного рівняння з'являються лінійні ділянки з різним кутом нахилу. Розрахунки констант здійснюють так, як описано для одного комплексу. У загальному вигляді кінетичне рівняння (2.13) запишеться так

$$k_{\text{еф}} = \frac{W}{C_{\text{Me}} C_{\text{D}}} = \sum_{j=1}^N K_j \chi_j. \quad (2.14)$$

Помилка в розрахунках послідовних констант стійкості та кінетичних констант становить не більш $\pm 20\%$.

2.1.4. Ідентифікація складу комплексів

Оскільки відомості про константи стійкості розчинених комплексів суперечливі та не завжди має місце повний набір констант, в ході ідентифікації складу комплексів порівнюють не тільки значення констант стійкості, але й ураховують область варіювання концентрації (активності) X-лігандів і активності води, тобто береться до уваги співвідношення $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$, що визначає, згідно з діаграмою розподілу, область знаходження тієї або іншої комплексної форми. У кожному конкретному випадку завдання полягає в правильному виборі послідовних констант стійкості розчинених комплексів для розрахунків і побудови діаграми розподілу комплексних форм. У багатьох випадках скористатися відомими діаграмами розподілу металокомплексів не виявляється можливим, тому що при розрахунках послідовних констант стійкості або не враховувався вплив фізико-хімічних властивостей концентрованих розчинів на процеси комплексоутворення, а саме, значне зниження активності води при високих концентраціях HClO_4 і HCl , або використовувалися малообґрунтовані допущення про коефіцієнти активності реагуючих речовин. Так, наприклад, розрахунки активності хлорид-іонів у солянокислому розчині проводилися за формулами $a_{\text{Cl}^-} \approx 200 \cdot C_{\text{Cl}^-}$. У цьому випадку значення констант стійкості хлоридних комплексів Cu(II) будуть набагато менше, чим ті, що наведені в табл. 2.1. Було показано, що в широкому

діапазоні концентрацій хлорид-іонів їх коефіцієнт активності змінюється незначно ($f_{\text{Cl}^-} \approx 0,8$).

Продемонструємо застосування цього підходу для розрахунків і побудови діаграми розподілу розчинених комплексів складу $\text{CuCl}_{j\text{aq}}^{2-j}$ ($j = 0-4$) (рис. 2.1).

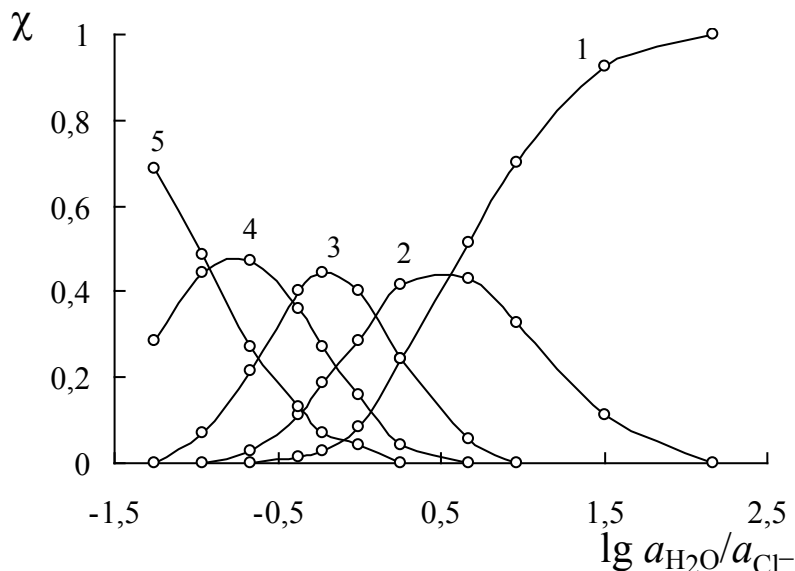


Рис. 2.1. Діаграма розподілу хлоридних комплексів Cu(II) у розчині в залежності від $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$.

χ_j : 1 – Cu^{2+} ; 2 – CuCl^+ ; 3 – CuCl_2 ; 4 – CuCl_3^- ; 5 – CuCl_4^{2-}

Для цього використовували значення послідовних констант стійкості комплексів $\alpha_1 = 4,0$; $\alpha_2 = 1,17$; $\alpha_3 = 0,40$; $\alpha_4 = 0,12$.

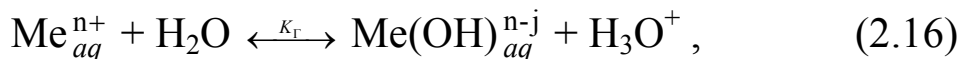
Розподіл хлоридних комплексів Cu(II) [Khan M. A, Schwing-Weill M.-J., 1976] відображує залежність частки комплексів від C_{Cl^-} , але не враховує вплив активності води на рівновагу комплексоутворення. У зв'язку з цим нами побудована діаграма розподілу хлоридних комплексів Cu(II) з використанням формули (2.4) і умови

$$C_{\text{Cu(II)}} = \sum_{j=0}^4 [\text{CuCl}_j^{2-j}]. \quad (2.15)$$

2.2 Механізми регулювання лігандного оточення центрального атома

2.2.1. Вплив іонів водню на склад комплексних сполук та кінетику редокс-реакцій

Координаційні сполуки із зарядом центрального атома $n \geq 2$ у водних розчинах гідролізуються за реакцією



у результаті якої змінюється лігандне оточення центрального атома, а отже, і реакційна здатність такої сполуки. За допомогою іонів водню можна регулювати число гідроксогруп у внутрішній сфері комплексу й тим самим у широких межах змінювати швидкість сумарного процесу. Збільшення концентрації іонів водню приводить до зростання частки аквакомплексів, а зменшення $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+}$ – до збільшення частки гідроксокомплексів. Якщо в окисно-відновній реакції активними є гідроксокомплекси, то зі збільшенням концентрації іонів водню швидкість реакції зменшується, і, навпаки, збільшується, якщо активними є аквакомплекси. Про ступінь впливу іонів водню на склад і реакційну здатність координаційних сполук можна судити за значеннями констант гідролізу. Чим більше K_{Γ} , тим при більших концентраціях іонів водню існує аквакомплекс складу Me_{aq}^{n+} .

О. А. Грінберг показав, що кислотність A комплексного іона є складною функцією ряду змінних:

$$A = f(N, E, \alpha, \beta),$$

де N – сила поля центрального іона, котра визначається його зарядом $\bar{e}$, радіусом, структурою електронної оболонки та поляризаційними властивостями; E – заряд комплексного іона; α – ступінь кислотної дисоціації молекул протонно-донорного характеру, узятих у вільному стані; β – ступінь деформації цих молекул у результаті координації.

З такого визначення кислотності комплексного іона випливає: 1) чим більше сила поля центрального іона N , тим більше виражені кислотні властивості для цього комплексу (наприклад, для аквакомплексів платини(IV) кислотні властивості виражені сильніше,

чим для аквакомплексів платини(II); 2) чим більше заряд комплексного іона E , тим сильніше виражені його кислотні властивості; 3) за інших однакових умов (приблизно) більшу константу дисоціації буде мати той комплекс, до складу якого входить координована молекула, що має у вільному стані більшу константу дисоціації. Так, аквакомплекси мають більш сильно виражені кислотні властивості, ніж комплекси, що містять молекули аміаку, тому що константа дисоціації вільних молекул води на п'ять порядків більше, ніж молекул аміаку: $K_{H_2O} = 10^{-14}$, $K_{NH_3} = 10^{-19}$; 4) протонно-донорні частинки, які зазнають з боку поля центрального іона більші деформаційні зміни, що полегшують відщиплення протона, мають більшу константу дисоціації.

Дані табл. 2.2 наочно ілюструють головні висновки щодо кислотно-основних властивостей комплексних сполук.

Таблиця 2.2

Значення констант гідролізу деяких аква- і амінокомплексів

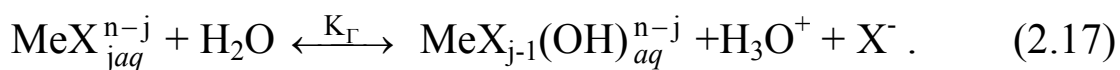
Комплексний іон	pK_{Γ}	Комплексний іон	pK_{Γ}	Комплексний іон	pK_{Γ}
Tl_{aq}^{+}	13,2	Hg_{2aq}^{2+}	3,7	Ce_{aq}^{4+}	0,2
Ba_{aq}^{2+}	13,2	Al_{aq}^{3+}	6,1	$[Co(NH_3)_6(H_2O)]^{3+}$	6,6
Ca_{aq}^{2+}	12,6	Sc_{aq}^{3+}	4,1	$[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$	5,3
Mg_{aq}^{2+}	11,4	Ce_{aq}^{3+}	4,4	$[Co(NH_3)_2(H_2O)]^{3+}$	4,6
Mn_{aq}^{2+}	10,6	Tl_{aq}^{3+}	1,1	$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	5,3
Ni_{aq}^{2+}	10,6	Bi_{aq}^{3+}	1,6	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	>14
Fe_{aq}^{2+}	9,5	V_{aq}^{3+}	2,8	$[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$	4,2
Cd_{aq}^{2+}	9,0	Te_{aq}^{3+}	2,2	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	8,1
Co_{aq}^{2+}	8,9	Fe_{aq}^{3+}	2,2	$[Pt(NH_3)_6OH]Cl$	10,41
Zn_{aq}^{2+}	8,8	Co_{aq}^{3+}	0,7	$[Pt(NH_3)_6Cl]Cl_3$	9,9
Pb_{aq}^{2+}	7,8	Cr_{aq}^{3+}	3,8	$[Pt;(NH_3)_6H_2O]^{4+}$	-4,0
Cu_{aq}^{2+}	6,8	$CrCl_{aq}^{2+}$	6,0	<i>транс</i> - $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	12,8
Hg_{aq}^{2+}	5,0	Th_{aq}^{4+}	6,7	$[Pt(NH_3)_5Cl](NO_3)_3$	9,93
Sn_{aq}^{2+}	3,9	U_{aq}^{4+}	2,48	$[PtEn(NH_3)_4]Cl_4$	7,85

Необхідно звернути увагу на те, що кислотність протонно-донорного ліганду (H_2O , NH_3) залежить від наявності інших лігандів у внутрішній сфері комплексного іона. Так, для аквакомплексу складу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ константа дисоціації дорівнює $1,3 \cdot 10^{-4}$, а для комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ – $2,6 \cdot 10^{-6}$, тобто, із введенням хлорид-іонів у внутрішню сферу комплексної сполуки кислотна дисоціація знижується, а це означає, що реакція (2.16) для комплексів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ здійснюється в різних областях концентрації іонів водню. Таку ж тенденцію можна виявити для амінокомплексів. Так, наприклад, для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+}$ $\text{pK}_r \sim 4,0$, а при заміщенні молекули води на хлорид-іон і утворенні комплексу складу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ кислотна дисоціація такого комплексу сильно знижується ($\text{pK}_r = 9,9$).

Кислотні властивості комплексних сполук визначаються не тільки вище переліченими факторами. Встановлено вплив геометричної ізомерії на кислотно-основні властивості координаційних сполук. Показано, що *транс*-партнер впливає не тільки на рухливість координованої групи, але й на кислотні властивості протоновмісних частинок.

Вивчення впливу різних за природою лігандів на кислотні властивості комплексних сполук показало, що одні ліганди зменшують кислотні властивості протонно-донорної частинки, що перебуває в *транс*-положенні, а інші *транс*-активні ліганди збільшують її кислотність. Аналіз властивостей цих лігандів привів до висновку, що ліганди, які мають переважно донорні властивості (Cl^- , Br^- , I^- , NH_3 , OH^- і деякі інші), зменшують кислотність. Ліганди, що мають яскраво виражені дативні властивості (C_2H_4 , NO , NO_2^- , CO , етаноламін, піридин), підвищують кислотність протонно-донорних молекул. Уперше ефект збільшення кислотності молекул води був виявлений при введенні у внутрішню сферу комплексу платини(II) молекули етилену, що має *транс*-активність.

Особливий інтерес представляють ті реакції кислотно-основної взаємодії, у яких беруть участь ацидокомплекси, наприклад:



При гідролізі такого ацидокомплексу відщеплюються протон і ліганд X^- . Зі збільшенням концентрації іонів водню відбувається не тільки протонування OH^- -групи в гідроксоацидокомплексі, але і входження ліганду X^- . Оскільки активність комплексу складу $[\text{MeX}_{j-m}(\text{OH})_{\text{iaq}}^{n-j+m-i}]$ у реакції буде визначатися не тільки числом OH^- -груп у внутрішній сфері, але й числом і природою X^- , то в кінетичному аспекті можна одержати найрізноманітніші закономірності зміни швидкості реакції внаслідок варіювання концентрації іонів водню та ліганду X^- . Область, у якій виявляється вплив іонів водню, багато в чому залежить від здатності X^- утворювати комплексні сполуки. Чим більш міцні комплекси утворює X^- , тим при менших концентраціях іонів водню відбувається зміна складу, а отже, і активності комплексу.

У ході розгляду кінетичних закономірностей за участю гідроксокомплексів необхідно враховувати наступні обставини: 1) гідроксильна група зв'язана із центральним атомом міцніше, ніж молекули води, деякі кисеньовмісні ліганди та галогенід-іони; 2) для входження в гідроксокомплекс інших лігандів потрібно попереднє протонування OH^- -іона; 3) молекули води, що утворилися, легко заміщаються іншими лігандами за механізмом $\text{S}_{\text{N}1}$ або $\text{S}_{\text{N}2}$.

Розглянемо деякі загальні закономірності реакції окисно-відновного типу

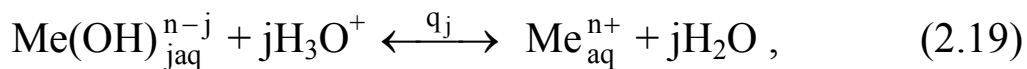


Заряд центрального атома приймає значення $n = 2, 3, 4$. У якості реагента B можуть виступати нейтральні молекули, комплексні іони, кисеньовмісні катіони та аніони.

Залежно від рН розчину реагент Me^{n+} змінює лігандне оточення, у результаті чого спостерігаються найрізноманітніші залежності швидкості реакції від $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Часто зустрічаються такі випадки, коли обидва реагенти змінюють свій склад внаслідок дії іонів водню. Тоді

необхідно зіставити їх константи гідролізу і визначити, який з реагентів має найбільшу спорідненість до протону.

Найбільш імовірні стадії реакції (2.18), якщо активність виявляють гідроксокомплекси, можна записати в такий спосіб:



Згідно з цим механізмом, іони водню беруть участь у стадії протонування гідроксокомплексів $\text{Me}(\text{OH})_j^{n-j}$, в результаті чого утворюються аквакомплекси $\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}$ або комплекси з меншим вмістом ОН-груп у внутрішній сфері. Наступна стадія – утворення проміжного комплексу між реагентом В і гідроксокомплексом певного складу – характеризується константою рівноваги η_j . Стадія редокс-розпаду проміжного комплексу лімітує весь процес (k_j) і, як правило, вона являє собою одноелектронний перенос між реагентами. Подальші стадії перебігають швидко, не позначаються на кінетиці й тому не впливатимуть на механізм процесів, що наведені. Оскільки процес лімітується стадією (2.21), то емпіричний закон швидкості запишеться наступним чином:

$$W = K_j[\text{Me}(\text{OH})_j^{n-j}][\text{B}], \quad (2.22)$$

де константа $K_j = k_j\eta_j$ є добутком двох констант.

Ефективна константа швидкості

$$k_{\text{еф}} = W/C_{\text{Me}^{n+}}^m \cdot C_{\text{B}}^p$$

є функцією концентрації іонів водню. Найчастіше спостерігаються реакції першого порядку щодо реагентів, тобто $m = p = 1$.

Сумарна концентрація $C_{\text{Me}^{n+}}$ знаходиться з умови

$$C_{\text{Me}^{n+}} = \sum_{j=0}^N [\text{Me}(\text{OH})_j^{n-j}], \quad (2.23)$$

згідно з якою вона дорівнює сумі рівноважних концентрацій усіх комплексних форм, що перебувають у розчині за певних умов.

Рівняння (2.23) використовується при розрахунках частки (χ_j) усіх форм комплексного іона; N приймає значення 0, 1, 2, 3, 4 ...; активність води близька до одиниці.

При $N = 1$ у системі знаходяться комплекси $\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}$, MeOH^{n-1} та їх частка визначається за формулами

$$\chi_0 = q_1 a_{\text{H}_3\text{O}^+} / \sum_{j=0}^1 q_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j, \quad (2.24)$$

$$\chi_1 = 1 / \sum_{j=0}^1 q_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j, \quad (2.25)$$

де $q_0^* = 1$, $q_1^* = q_1$; $q = 1/K_{\Gamma}$ – константа протонування гідроксокомплексу.

При $N = 2$

$$\chi_0 = q_1 q_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 / \sum_{j=0}^2 q_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j, \quad (2.26)$$

$$\chi_1 = q_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+} / \sum_{j=0}^2 q_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j, \quad (2.27)$$

$$\chi_2 = 1 / \sum_{j=0}^2 q_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j. \quad (2.28)$$

де $q_0^* = 1$, $q_1^* = q_2$; $q_2^* = q_1 q_2$.

Формули (2.26)-(2.28) застосовуються при розрахунках частки комплексів, які мають склад $\text{Me}_{\text{aq}}^{n+}$, MeOH^{n-1} , $\text{Me}(\text{OH})^{n-2}$. Зі збільшенням концентрації іонів водню частка аквакомплексу χ_0 зростає, частка χ_1 проходить через максимум, а χ_2 зменшується.

Якщо в системі встановлюється рівновага типу (2.17), тобто у формуванні оптимальної координаційної сфери беруть участь іони водню та ліганди X , то для розрахунків частки комплексів використовуються інші формули. Наприклад, якщо $N = 2$,

$$\chi_0 = \gamma_1 \gamma_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 a_X^2 / \sum_{j=0}^2 \gamma_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j a_X^j, \quad (2.29)$$

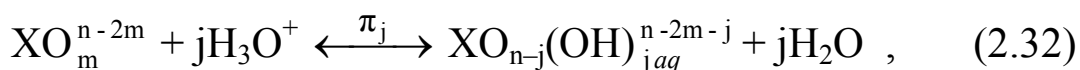
$$\chi_1 = \gamma_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_X / \sum_{j=0}^2 \gamma_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j a_X^j, \quad (2.30)$$

$$\chi_2 = 1 / \sum_{j=0}^2 \gamma_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j a_{\text{X}}^j, \quad (2.31)$$

де $\gamma_0^* = 1$, $\gamma_1^* = \gamma_2$; $\gamma_2^* = \gamma_1 \gamma_2$ (γ – константа, яка характеризує протонування та приєднання ліганду).

2.2.2. Вплив іонів водню на склад кисеньвмісних сполук і кінетику редокс-реакцій

Сполуки типу XO_m^{n-2m} , в яких, наприклад, $\text{X}^{n+} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}, \text{V}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Nr}$ розглядаються як координаційні сполуки з центральним атомом X^{n+} та іонами O^{2-} в якості лігандів. Іон водню, як каталізатор, протонує кисневі іони за реакцією



у результаті якої у внутрішній сфері X^{n+} з'являються інші ліганди OH^- , H_2O , що призведе до посилення окисних властивостей кисеньвмісних сполук.

Необхідно відзначити ще одну важливу особливість іона водню як каталізатора. У реакції протонування кисеньвмісної сполуки відбувається не тільки просте приєднання протона і зміна лігандного оточення, але й порушується симетрія цього іона, внаслідок чого змінюється швидкість реакції. Область, у якій виявляється вплив іонів водню, залежить від заряду центрального атома.

У результаті реакції (2.32) змінюється частка (χ_j) непротонованих і протонованих форм X^{n+} . Коефіцієнт j у іона водню вказує на порядок реакції щодо іонів водню. Сумарна концентрація окисника $\text{C}_{\text{X}^{n+}}$ буде складатися з рівноважних концентрацій усіх його форм, що присутні в розчині за заданих умов.

Далі наведені формули (2.33)-(2.37) для розрахунку протонованих (χ_1, χ_2) і непротонованих (χ_0) форм кисеньвмісної сполуки.

Перший порядок щодо іонів водню ($j = 1$) означає, що в реакції протонування бере участь один протон, тобто

$$\chi_0 = a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_2\text{O}} + \pi_1 a_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (2.33)$$

$$\chi_1 = \pi_1 a_{\text{H}_3\text{O}^+}/a_{\text{H}_2\text{O}} + \pi_1 a_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (2.34)$$

У випадку другого порядку щодо іонів водню ($j = 2$)

$$\chi_0 = a_{\text{H}_2\text{O}}^2 / \sum_{j=0}^2 \pi_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j}, \quad (2.35)$$

$$\chi_1 = \pi_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{H}_2\text{O}} / \sum_{j=0}^2 \pi_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j}, \quad (2.36)$$

$$\chi_2 = \pi_1 \pi_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 / \sum_{j=0}^2 \pi_j^* a_{\text{H}_3\text{O}^+}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j}, \quad (2.37)$$

де $\pi_0^* = 1$, $\pi_1^* = \pi_2$; $\pi_2^* = \pi_1 \pi_2$.

Швидкість реакції записується у вигляді ефективної константи ($k_{\text{еф}}$), яка є функцією концентрації іонів водню і не залежить від концентрації реагуючих компонентів, тобто

$$k_{\text{еф}} = W / C_{\text{X}^{n+}}^m \cdot C_{\text{B}}^p$$

Оскільки ефективна константа залежить від частки активних форм окисника, то

$$k_{\text{еф}} = \sum_{j=0}^n K_j \chi_j.$$

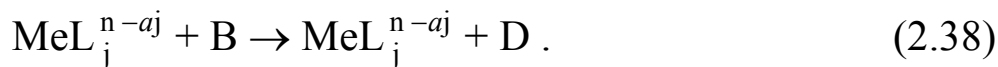
У кожному окремому випадку аналізуються кінетичні дані, робиться припущення про механізм процесу, розраховуються частки активних комплексів, пропонується рівняння, за допомогою якого визначаються кінетичні та термодинамічні константи.

2.2.3. Вплив іонів водню на активність лігандів і кінетику редокс-реакцій

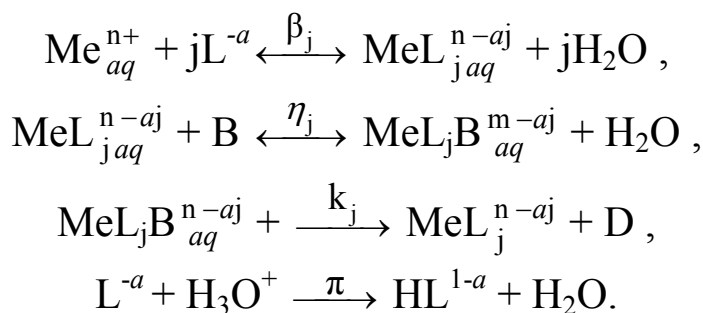
У реакціях координаційних сполук активними є комплекси тільки певного складу. При цьому дуже часто у формуванні оптимальної координаційної сфери бере участь не тільки лігандний каталізатор, але й інший каталізатор – іон водню. При варіюванні концентрації іонів водню створюються такі умови, коли один ліганд замінюється іншим, у результаті чого швидкість реакції змінюється. Інтерес представляють результати вивчення впливу іонів водню на активність лігандів, що мають значну спорідненість до протону, а саме SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , CH_3COO^- та ін. Протонування цих аніонів призводить до

зменшення їх концентрації (активності) в розчині, що викликає зміну складу комплексів, які містять перелічені ліганди у внутрішній сфері.

Нехай у системі перебігає окисно-відновна реакція



У присутності аніонів SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , CH_3COO^- можуть спостерігатися наступні реакції:



Нехай процес лімітується стадією редокс-перетворення проміжного комплексу $[\text{MeL}_j\text{B}_{aq}^{n-aj}]$, тоді емпіричний закон швидкості запишеться наступним чином:

$$W = k_j[\text{MeL}_j\text{B}^{n-aj}]$$

або

$$W = k_j\eta_j[\text{MeL}_j^{n-aj}][\text{B}] .$$

Швидкість реакції W залежить від концентрації комплексу $[\text{MeL}_j^{n-aj}]$ і зростає зі збільшенням його концентрації в розчині. Концентрацію цього комплексу можна варіювати двома шляхами: зміною концентрації ліганду L^{-a} в розчині та зміною концентрації іонів водню. Оскільки ліганд L^{-a} має значну спорідненість до протона, то зі збільшенням концентрації іонів водню убиває парціальна концентрація комплексів, насичених відносно ліганду L^{-a} , і швидкість реакції зменшується.

Якщо в реакції (2.38) активними є аквакомплекс металів, тобто

$$W = k_0\eta_0[\text{Me}_{aq}^{n+}][\text{B}] ,$$

то зі збільшенням концентрації іонів водню зростає парціальна концентрація аквакомплексів і швидкість реакції збільшується. Характер впливу іонів водню та область, у якій він виявляється, залежать від спорідненості аніонів SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , CH_3COO^- до іонів

водню, а також від здатності цих аніонів утворювати комплекси з іонами металів.

Контрольні питання до розділу 2

1. Наведіть рівняння комплексоутворення у розчинах; поняття про послідовні та загальну (кумулятивну) константи стійкості комплексних сполук.
2. Що таке функція закомплексованості та її використання для розрахунку частки комплексних форм?
3. Наведіть схему механізму редокс-реакції та узагальнене кінетичне рівняння.
4. Кінетичний метод визначення послідовних констант стійкості комплексних сполук та парціальних кінетичних констант, що характеризують реакційну здатність комплексної сполуки визначеного складу.
5. Проаналізуйте механізми впливу іонів водню на склад комплексних сполук та механізми редокс-реакцій за їх участю.

3. МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ, ЗАКРІПЛЕНІ НА ПОРИСТИХ НОСІЯХ

3.1. Загальні підходи класифікації та методів отримання закріплених металокомплексних каталізаторів

Закріплені металокомплексні каталізатори називають «третім поколінням» каталізаторів. Не зважаючи на те, що перші роботи в цій галузі з'явилися у 1966 році, перший огляд – у 1971 році, перша монографія – у 1980 році [Ермаков Ю. И. и др., 1980], до цього часу немає єдиної термінології та класифікації зазначених каталізаторів. Каталізатори, що отримують в результаті гетерогенізації комплексів перехідних металів, називають прищепленими, гібридними, іммобілізованими, нанесеними, поверхневими, гетерогенізованими, закріпленими тощо. Одна з перших класифікацій закріплених металокомплексних каталізаторів [Ермаков Ю. И. и др., 1980] виглядає таким чином:

1. Каталізатори, що містять дисперсну фазу нанесеного комплексу. Отримують їх, зазвичай, двома методами: 1) просочуванням розчином металокомплексу вихідного носія (SiO_2 , Al_2O_3 , активоване вугілля, цеоліти, бентоніти, дисперсні кремнеземи та ін.), який характеризується притаманними йому функціональними групами; 2) адсорбцією з відповідних розчинів металокомплексів.
2. Каталізатори, які містять розчин комплексної сполуки в нелеткому розчиннику, що знаходиться в порах носія.
3. Комплекси, іммобілізовані в полімерному гелі.
4. Комплекси, закріплені взаємодією з лігандами, що прищеплені до поверхні носія хімічним зв'язком. Такий тип каталізаторів найбільш поширений завдяки можливості варіювати природу прищепленого ліганду, і, таким чином, змінювати каталітичну активність комплексів.

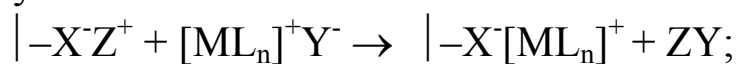
Інша класифікація [Лисичкин Г. В, Юффа Я. М., 1981] базується на способі зв'язування комплексу з носієм:

1. Адсорбція металокомплексу, одна з основних стадій якої – просочування носія розчином солі метала. Головним чином, цей

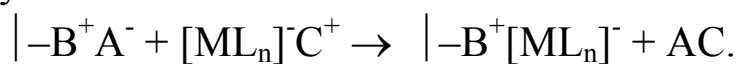
процес відбувається «нелокалізовано» за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

2. Іонне зв'язування металокомплексу з носієм за рахунок іонообмінних реакцій:

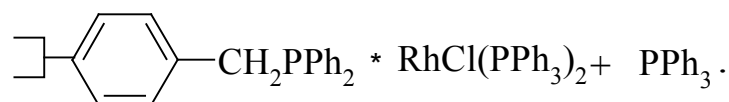
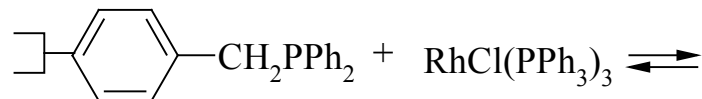
а) для катіоніту:



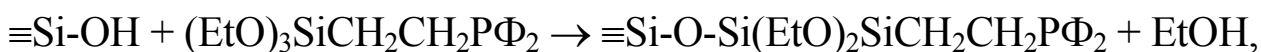
б) для аніоніту:



3. Координаційне зв'язування з відповідною функціональною групою носія. По суті, носій відіграє роль полімерного макроліганду. В якості вихідної матриці використовують різні полімери (сополімер стиролу та дивінілбензолу, полівінілхлорид, полібутадієн), до яких приєднують різні функціональні групи, що виявляють донорно-акцепторні властивості відносно металокомплексів. Процес комплексоутворення, наприклад, з фосфорорганічним макролігандом, відбувається шляхом обміну низькомолекулярного ліганду на високомолекулярний:



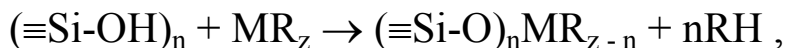
Треба зауважити, що полімерні носії мають суттєві недоліки: вони набухають у розчинниках під час реакцій, тому виникають дифузійні утруднення; вони мають низьку термостабільність та малу стійкість до оксидантів. Цього можна уникнути, якщо використовувати мінеральні носії, головним чином, силікагелі та аеросили, модифіковані силіційорганічними сполуками. Наприклад, модифікування дифенілфосфіноетілтриетоксисіланом ((EtO)₃SiCH₂CH₂PPh₂):



$\equiv\text{Si-O-Si}(\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 + \text{PdL}_n \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}(\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{PdL}_n;$
закріплення нітрільних лігандів:

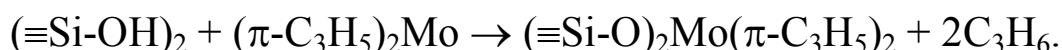
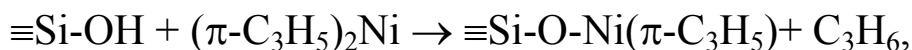


4. π -Координація металокомплексної сполуки на носії, який відіграє роль макроліганду. В загальному вигляді отримання таких закріплених комплексів можна записати наступним рівнянням:



де MR_z – π -алільні комплекси.

Конкретно для π -алільних комплексів Ni та Mo встановлено такий перебіг реакції:

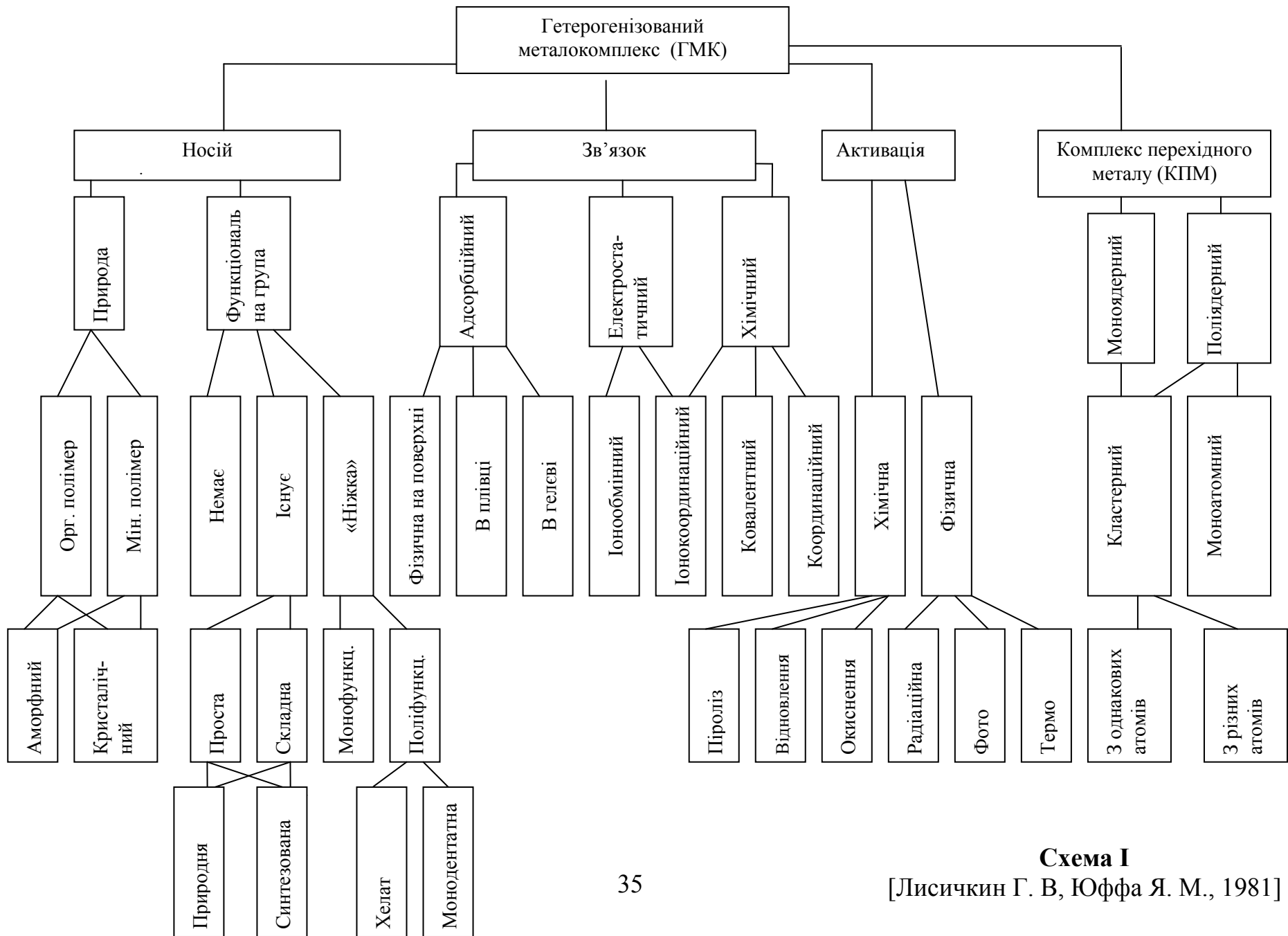


5. Введення металокомплексної сполуки в гель. Гелеподібні каталізатори з іммобілізованими металокомплексними центрами, головним чином, розроблялися для реакцій олігомеризації та полімеризації олефінів.

Існують також інші класифікації закріплених металокомплексних каталізаторів, але більшість з них, як і вищенаведені дві, враховують спосіб зв'язування комплексу з поверхнею носія, а саме, адсорбційний, іонообмінний або ковалентний [Скопенко В. В., Савранський Л. І., 1997].

Схема I узагальнює деякі питання класифікації каталізаторів та методів синтезу (зборки) закріплених металокомплексних сполук, і, як наголошують автори [Лисичкин Г. В, Юффа Я. М., 1981], ця схема має формальний характер, але систематизація на такому рівні дає можливість вибрати метод, або шукати нові експериментальні шляхи.

Наш досвід в цій галузі показав, що в редокс-реакціях перетворення газоподібних токсичних речовин (PH_3 , CO , O_3 , SO_2) найбільшу активність виявляють металокомплекси, які закріплені на неорганічних носіях методом просочування. В реакціях розкладу озону активність виявили три типи комплексів, а саме, адсорбційно, іонообмінно та ковалентно закріплені на поверхні неорганічних носіїв.



Як встановлено, природа носія суттєво впливає на каталітичну активність каталізаторів, закріплених звичайним методом просочування носія водним розчином металокомплексів або розчином складних каталітичних систем, що містять металокомплекси та деякі допоміжні компоненти, в згаданих редокс-реакціях.

3.2. Вплив природи носія на склад та каталітичну активність металокомплексних сполук

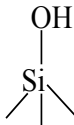
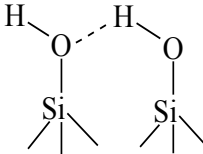
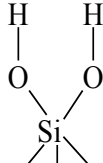
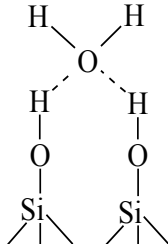
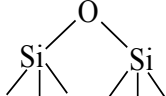
Відомо, що реакційна (каталітична) активність закріплених металокомплексних сполук, що беруть участь у редокс-процесах, суттєво залежить від багатьох факторів, у тому числі, від фізико-хімічних і структурно-адсорбційних властивостей носія. При здійсненні реакції окиснення етилену киснем каталітична активність поверхневих комплексів паладію(II) зменшується в ряді носіїв $AB > Al_2O_3 > SiO_2$ (AB – активоване вугілля), а комплексів паладію(II) і купрум(II), коли вони присутні сумісно – у ряду $SiO_2 > \text{пористе скло} \gg Al_2O_3$; суттєво відрізняються також активність і стабільність каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем, отриманих шляхом нанесення галогенідів паладію(II) і купрум(II) на силікагель, оксид алюмінію та деревне вугілля. Для носіїв одного і того ж походження встановлено, що зі збільшенням питомої поверхні AB від 300 до 1200 m^2/g активність нанесеного хлориду паладію у ході здійснення реакції окиснення етилену зростає незначно; внаслідок збільшення питомої поверхні оксидних носіїв в 1000 разів (перліт – 0,3; діатоміт – 1,5; силікагель КСК – 18,0 і 300 m^2/g) активність системи $CuCl_2$ -KCl-носій у реакції хлорування метану ($T = 623\text{ K}$) зростає лише в 4 рази.

Зі зменшенням питомої поверхні носія від 188 до 117 m^2/g внаслідок збільшення вмісту $CuCl_2$ у каталізаторі оксихлорування етилену ($CuCl_2/Al_2O_3$), ступінь конверсії етилену збільшується. Було показано, що більш активні металокомплексні каталізатори можуть бути отримані з використанням носіїв з меншою питомою поверхнею. Таке протиріччя – відсутність кореляції із класичними уявленнями

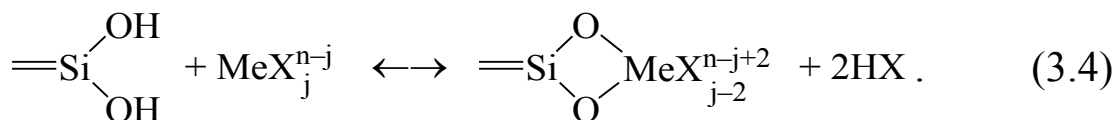
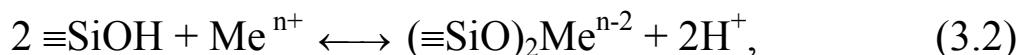
гетерогенного каталізу – зрозуміле, якщо виходити з того, що склад поверхневих комплексів, а отже, і активність нанесених металокомплексних каталізаторів залежать від фізико-хімічних властивостей носіїв.

3.2.1. Механізми комплексоутворення на поверхні оксидних носіїв

У результаті дегідратації силікагелю на його поверхні виявляються наступні функціональні групи [Ермаков Ю. И. и др., 1980]:

					
1	2	3	4	5	
$\nu_{\text{OH}}, \text{cm}^{-1}$	3740-3750	3650	3740-3750	5265-1645	1640
$t, ^\circ\text{C}$	> 600	400-600	> 600	до 200	800-1000

Закріплення комплексів, головним чином, відбувається на гідроксильних групах 1 і 3, про що свідчить зменшення інтенсивності смуги поглинання OH-груп у ході заповнення поверхні металокомплексами:



Судячи з рівнянь реакцій (3.1)-(3.4), через стеричні утруднення у комплексоутворенні з Me і MeX бере участь не більше двох силанольних $\equiv\text{SiOH}$ -груп і одна силандіольна $=\text{Si}(\text{OH})_2$ -група. Ідентифікувати поверхневі комплекси із зазначеними групами не виявляється можливим. У зв'язку з цим в більшості випадків приймають, що в комплексоутворенні беруть участь одиночні

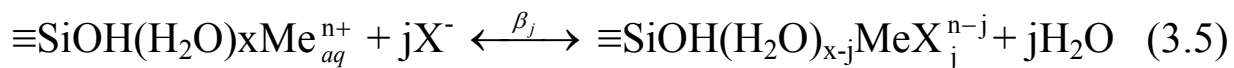
$\equiv\text{SiOH}$ -групи. Фрагмент $\equiv\text{SiO}^-$ у складі поверхневого комплексу розглядається як макроліганд.

Здатність функціональної групи носія обмінювати протон залежить від протонно-апротонних властивостей оксидних носіїв, які можуть бути змінені шляхом їх дегідратації та хімічного модифікування в процесі отримання.

Оксидні носії, що проявляють сильні іонообмінні властивості, утворюють з іонами перехідних металів міцний зв'язок $\text{Me} \leftarrow \text{O}$, руйнування якого можливо під впливом протонної кислоти. У випадку носіїв – слабких іонообмінників зв'язок $\text{Me} \leftarrow \text{O}$ руйнується внаслідок дії води. Носії, які були висушені при температурі $< 200\text{ }^\circ\text{C}$, коли видаляється фізично адсорбована вода, не можуть обмінювати протони, і зв'язок металокомплексу з поверхнею здійснюється через OH -групу. При цьому реалізуються структури $(\equiv\text{SiOH})\text{MeX}_j^{n-j}$ і $(\equiv\text{SiOH})\text{Me}^{n+}$. Зв'язок у таких поверхневих комплексах ослаблений протоном OH -групи і руйнується навіть у ході адсорбції парів води. Останнє призводить до утворення за допомогою водневих зв'язків поверхневих сполук $(\equiv\text{SiOH})(\text{H}_2\text{O})_x\text{MeX}_j^{n-j}$ з молекулами води в координаційній сфері.

Отже, зв'язок металокомплексу з поверхнею силікагелю може здійснюватися через фрагменти $\equiv\text{SiO}^-$, $\equiv\text{SiOH}$ і $(\equiv\text{SiOH})(\text{H}_2\text{O})_x$ з утворенням поверхневих комплексів складу: $\equiv\text{SiO}-\text{Me}$ (I); $\equiv\text{SiO}-\text{MeX}_j$ (II); $\equiv\text{SiOH}-\text{Me}$ (III); $\equiv\text{SiOH}-\text{MeX}_j$ (IV); $\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x-\text{Me}$ (V); $\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x-\text{MeX}_j$ (VI) (заряди комплексних іонів опущені; X – ацидоліганди). Активність комплексів (I) і (II) залежить не тільки від природи центрального атома і ліганду, але й міцності зв'язку центрального атома з поверхнею. Відповідно до наших уявлень (роботи Т. Л. Ракитської та ін.), комплекси типу (V) і (VI), як правило, формуються на гідрофільних носіях зі слабо вираженими іонообмінними властивостями. Область відносного тиску парів води, якій відповідає моно- або полімолекулярному заповненню поверхні носія молекулами води, при різних співвідношеннях $[\text{Me}^{n+}]/[\text{X}]$ можна визначити на основі ізотерм адсорбції парів води. Система, що

складається з носія, металокомплексу (або металокомплексів) і адсорбованих молекул води, розглядається як концентрований розчин. Прийнявши таку модель, формування поверхневих комплексів (VI) можна описати подібно комплексоутворенню у розчині:



і тоді положення рівноваги (3.5) визначається активностями лігандів (a_{X^-}) і адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$): чим менше співвідношення $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$, тим більш насичені лігандами нанесені металокомплекси утворюються.

Як правило, реакції (3.1)-(3.4) використовують для отримання іммобілізованих комплексів методом адсорбції. Оптимальні умови їх формування визначають за результатами дослідження ізотерм сорбції іонів металів або комплексних іонів носієм. Оскільки досить часто адсорбція іонів металів гальмується присутніми в розчині ацидолігандами, поверхневі комплекси за реакціями (3.3) і (3.4) отримують методом імпрегнування носія розчином відповідної солі з подальшим видаленням кислоти при $t < 120^\circ\text{C}$.

3.2.2. Формування та склад закріплених комплексів, отриманих методом імпрегнування

Для дослідження процесів утворення поверхневих комплексів і їх складу, а також визначення координаційного і валентного стану центрального атома широко використовують спектроскопічні методи [Скопенко В. В., Савранський Л. І., 1997; Хартли Ф., 1989]: коливальна спектроскопія (ІЧ, КР); спектроскопія поглинання в УФ, видимій та ІЧ частинах спектру (спектри дифузного відбиття – СДВ); магнітно-резонансна спектроскопія (ЕПР, ЯМР); месбауерівська або ядерна γ -резонансна спектроскопія; рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС); спектроскопія поглинання в рентгенівському діапазоні – дальня тонка структура рентгенівських спектрів поглинання (ДТСРСП = EXAFS).

Деякі результати дослідження поверхневих комплексів, отриманих методом просочування, та механізми їх формування на оксидних носіях узагальнені далі.

За допомогою методу СДВ показано, що розчинені аквакомплекси Ni(II), Fe(II), Cu(II), Co(II) та нанесені на силікагель (до сушки), мають однакові спектри; спектри $\text{CrCl}_3/\text{SiO}_2$ і розчину CrCl_3 містять однакові смуги поглинання при 440 і 620 нм, віднесені до комплексу складу $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$. Це свідчить про те, що на стадії імпрегнування нанесені комплекси з поверхнею не взаємодіють. Зміни в спектрах спостерігаються на стадії сушки, коли відбувається іммобілізація комплексів на поверхні носія. У табл. 3.1 узагальнені відомості про координаційний стан Ni(II), Fe(II) і Co(II) у комплексах, нанесених на оксидні носії.

Встановлено, що спектри водного розчину і висушених при 50 °С імпрегнованих зразків однакові: іони нікелю(II) мають октаедричну конфігурацію. Істотні зміни у координаційній сфері Ni(II) настають у результаті термовакуумної сушки при 650 °С: нікель(II) переходить у тетраедричну конфігурацію. Аналогічні переходи спостерігаються також при прожарюванні зразків силікагелю, просочених розчином хлориду феруму(II): при 120 °С ферум(II) знаходиться в O_h -конфігурації, а при температурі 120-200 °С – в T_d -конфігурації; при підвищених температурах від 200 до 500 °С виділяється HCl і утворюється координаційно-ненасичений катіон $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, за рахунок якого і відбувається хемосорбція полярних молекул – H_2O , NH_3 , CO, C_2H_4 , NO та ін.

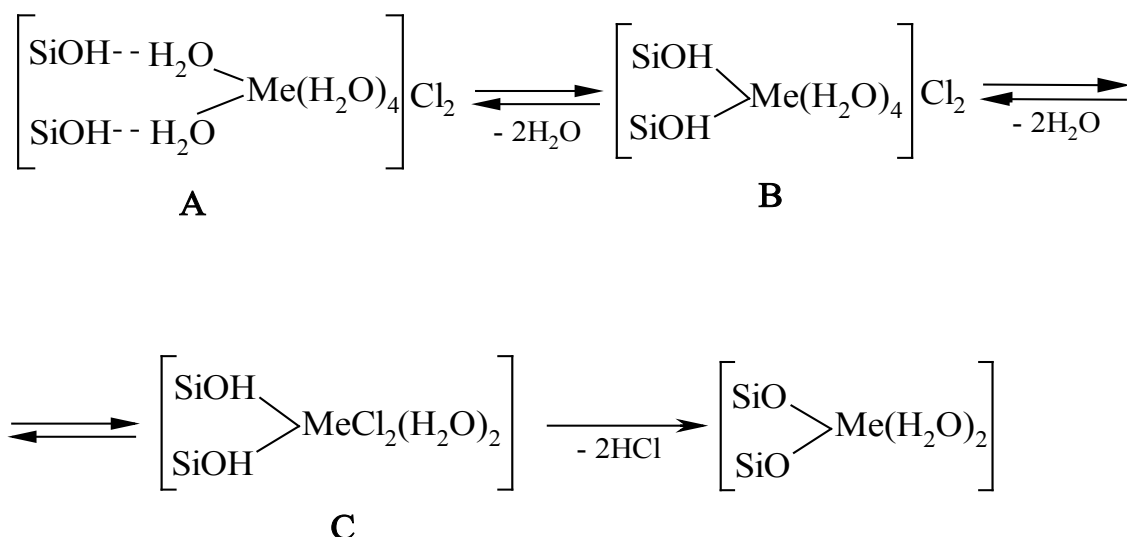
Встановлено перехід октаедричної конфігурації нанесеного кобальту(II) у тетраедричну внаслідок сушки в струмі азоту вже при кімнатній температурі. У процесі сушки імпрегнованих зразків молекули води в координаційній сфері іона металу заміщаються поверхневими ОН-групами і протиіонами, наприклад, Cl^- -іонами. В результаті напуску парів води відтворюється первісний спектр зразків, що свідчить про слабкий зв'язок іонів металів з поверхневими ОН-групами.

Таблиця 3.1

Спектральні характеристики і конфігурація комплексів, що утворюються внаслідок сушки оксидних носіїв, імпрегнованих водними розчинами MeX_2

Носій	MeX_2	Умови сушки	Смуги СДВ, cm^{-1}	Конфігурація комплексу
Аеросил, $S_{пит} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$	$Ni(NO_3)_2$	Сушка у повітрі при $50 \text{ }^\circ\text{C}$	14000	октаедр
		Термовакuumна сушка при $650 \text{ }^\circ\text{C}$	24000-25000 35000	тетраедр
SiO_2	$NiCl_2$	Сушка у повітрі при $120 \text{ }^\circ\text{C}$	15000 25000 7000	тетраедр
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$Ni(NO_3)_2$	Сушка у повітрі при $120 \text{ }^\circ\text{C}$	14900	викривлений тетраедр
SiO_2	$FeCl_2$	Термовакuumна сушка при $120 \text{ }^\circ\text{C}$		октаедр
		$120 \text{ }^\circ \leq T \leq 200 \text{ }^\circ$ $200 \text{ }^\circ \leq T \leq 500 \text{ }^\circ$	7500, 12500 7500, 12500	тетраедр
SiO_2 (КСК-18) $S_{пит} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$	$Co(NO_3)_2$ 0,1 % Co 1,6 % Co	Сушка у повітрі при $70\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$	19000	октаедр
		Термовакuumна сушка при:		
		$20 \text{ }^\circ\text{C}$	18000	октаедр
		$200 \text{ }^\circ\text{C}$	суперпозиція смуг	$\left\{ \begin{array}{l} \text{октаедр} \\ \text{тетраедр} \end{array} \right.$
		$700 \text{ }^\circ\text{C}$	—	тетраедр

Механізм формування поверхневих комплексних сполук $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ і $Fe(II)$, що утворюються в результаті сушки ($20\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$) імпрегнованих носіїв, представлений у ранніх публікаціях (1972-1980 pp.), по суті, дотепер не зазнав істотних змін:



Структура **A** – приклад зв'язування комплексів з поверхнею за допомогою слабких водневих зв'язків – дозволяє зрозуміти, чому спектри свіжонанесених і розчинених комплексів ідентичні. Зі збільшенням температури до 120 °C рівновага зсувається убік утворення структур **B** і **C** внаслідок заміщення молекул води в координаційній сфері Me^{2+} поверхневими ОН-групами (**B** і **C**) і протиіоном Cl^- (**C**). Оскільки зв'язки $\text{Me}-\text{O}$ неміцні, вони легко руйнуються навіть у результаті адсорбції парів води з повітря, рівновага зсувається убік утворення структури **A**. Дослідження перетворень $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ з використанням спектральних методів утруднене: величини енергій зв'язку у фрагментах $\equiv\text{SiOH}-\text{Me}$ і $\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})-\text{Me}$ практично однакові. У зв'язку з цим ідентифікацію структур **A** і **B** здійснюють методом зондування, наприклад, з використанням молекул аміаку, адсорбція яких супроводжується витисненням молекул води без порушення при цьому структури **B**. При температурі > 120 °C відбувається дегідрохлорування структури **C**, що супроводжується іммобілізацією комплексу. У всіх перелічених випадках нанесені іони металів не змінюють валентного стану і не утворюють оксиди. Результати, що обговорювалися дотепер, отримані в умовах, коли формування комплексу **C** здійснювалося тільки за рахунок Cl^- -іонів вихідної солі.

У табл. 3.2 наведені результати ідентифікації нанесених на оксидні носії хлоридних комплексів $\text{Pd}(\text{II})$, що утворюються в

результаті сушки при 120 °С оксидних носіїв, імпрегнованих водними розчинами, що містять PdCl_2 і HCl або KCl .

Таблиця 3.2

Склад нанесених на оксидні носії комплексів Pd(II)

Носій	Склад розчину	Вміст компонентів, мас. %	λ , нм	Склад комплексів, ідентифікованих за даними	
				СДВ	РФЕС
SiO_2	PdCl_2 і KCl	*Pd = 1,0	340, 475	PdCl_4^{2-}	—
SiO_2	PdCl_2 і HCl	$0,4 \leq \text{Pd} \leq 10$ $\text{Cl} < 0,02$	370, 500	$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ PdCl_2	$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ PdCl_2
SiO_2 (аморф.) $S_{\text{пит}} = 200 \text{ м}^2/\text{Г}$	PdCl_2 і HCl	$1,5 \leq \text{Pd} \leq 12$ $\text{Cl} < 0,02$	370, 500	$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ PdCl_2	$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ PdCl_2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	PdCl_2 і KCl	Pd = 1,0 Pd:Cl=1:4	280, 460	PdCl_4^{2-}	—
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	PdCl_2 і HCl	$0,4 \leq \text{Pd} \leq 10$ $\text{Cl} = 4,08$	275, 470	PdCl_4^{2-}	PdCl_4^{2-} PdCl_2
TiO_2 (80 % анатазу) $S_{\text{пит}} = 50 \text{ м}^2/\text{Г}$	PdCl_2 і HCl (2 М)	$0,4 \leq \text{Pd} \leq 1,6$	475-480	PdCl_4^{2-}	PdCl_4^{2-}
		$2 \leq \text{Pd} \leq 10$	500	PdCl_2	$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$ 2

* Заряди іонів опущені

Спектри нанесених комплексів відрізняються від спектру розчину хлориду паладію(II) – максимум смуги поглинання PdCl_4^{2-} у 1М HClO_4 припадає на 430 нм, що свідчить про взаємодію комплексів паладію(II) з поверхнею оксидного носія. Природа носія впливає на закомплексованість центрального атома, у процесі сушки зразків паладій(II) не відновлюється й не утворює оксидної фази PdO .

3.2.3. Аналогії комплексоутворення в розчинах та на поверхні оксидного носія

На багатьох прикладах показано, що, незважаючи на слабку взаємодію між функціональною групою силікагелю і центральним атомом у металокомплексах типу VI (реакції 3.5), носій бере участь у формуванні поверхневих комплексів і суттєво впливає на їх склад і активність (роботи Т. Л. Ракитської та ін.). Вибір кількісного показника, що враховує сукупність структурно-адсорбційних і фізико-хімічних властивостей носія, засновується на уявленнях про те, що пористий носій з нанесеними металокомплексними сполуками і розчинником (вода) можна розглядати як концентрований розчин, в якому носій, подібно протонній кислоті в розчині, змінює термодинамічну активність нанесених компонентів. Кількісним термодинамічним показником для такої гетерогенної системи є активність води $a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$, яку знаходять за допомогою ізотерм сорбції парів води (рис. 3.1).

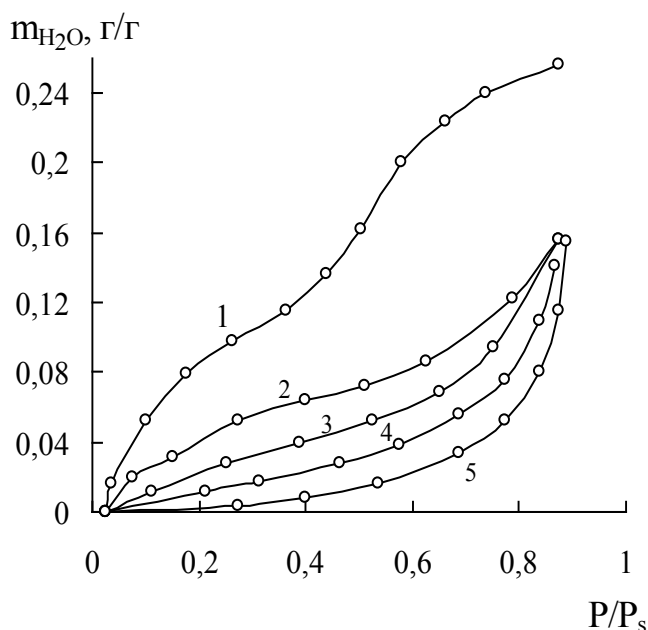


Рис. 3.1. Сорбція парів води оксидними носіями при 25 °С:
1 – SiO₂ (MCM); 2 – Al₂O₃ (II); 3 – SiO₂ (MCKГ);
4 – Al₂O₃ (д/х); 5 – ТЗК-М

Як впливає з даних, наведених у табл. 3.3, оксидні носії при одній і тій же величині сорбції (m_{H_2O}) знижують активність води у послідовності: $SiO_2(MCM) > Al_2O_3(IV) > Al_2O_3(II) > Al_2O_3(III) > Al_2O_3(V) > SiO_2(МСКГ) > Al_2O_3(д/х) > ТЗК-М$; для силікагелю (МСМ), який більш, ніж інші носії, знижує активність води, характерні найбільша активність іонів водню ($a_{H_3O^+}$) і питома поверхня ($S_{пит}$).

Таблиця 3.3

Характеристики оксидних носіїв при 25 °С

Носій	$a_{H_2O} = P/P_s$ при $m_{H_2O} = 0,05$ г/г	$a_{H_3O^+}$	$S_{пит}, м^2/г$ (по аргону)
SiO_2 (МСМ)	0,08	$4,0 \cdot 10^{-3}$	490,0
SiO_2 (МСКГ)	0,61	$1,0 \cdot 10^{-3}$	67,0
Al_2O_3 (д/х)	0,65	$1,0 \cdot 10^{-7}$	60,0
Al_2O_3 (II) ($H_o = 0,3$)*	0,41	$6,0 \cdot 10^{-7}$	260,0
Al_2O_3 (III) ($H_o = 1,8$)	0,49	$6,3 \cdot 10^{-7}$	262,0
Al_2O_3 (IV) ($H_o = 2,8$)	0,20	$1,0 \cdot 10^{-7}$	260,0
Al_2O_3 (V) ($H_o = 2,28$)	0,50	$6,0 \cdot 10^{-6}$	235,0
ТЗК-М	0,77	$8,0 \cdot 10^{-5}$	14,0

* H_o – кислотність Гамета

Відома властивість протонних кислот у розчині знижувати активність води. При цьому, як показано (розд. 2.1), рівновага комплексоутворення (2.1) зсувається у бік формування насичених лігандами комплексів. Судячи з наведених у табл. 3.3 даних, силікагель (МСМ) більше інших носіїв зсуває рівновагу (3.5) праворуч, тобто вплив носія та протонної кислоти на положення рівноваг (2.1) і (3.5) аналогічно.

Оскільки термодинамічна активність адсорбованої води залежить від фізико-хімічних та структурних властивостей носія, то при однаковому кількісному співвідношенні нанесених компонентів на різних носіях формуються різні за складом комплексні сполуки.

На прикладі систем $CuCl_2-LiCl/SiO_2(MCM)$ і $FeBr_3-NaBr/ТЗК-М$ показано, що зі збільшенням вмісту Cl^- і Br^- -іонів активність адсорбованої води зменшується (Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, 2005).

Природні сорбенти різного хімічного і мінерального складу, а саме, клиноптилоліт (П-Кл), базальтовий туф (П-БТ) і трепел (П-Тр), а також їх модифіковані форми використовують як носії металокомплексних каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю та розкладу озону. Активність і стабільна робота таких каталізаторів, крім компонентного складу, суттєво залежать від вмісту і термодинамічної активності адсорбованої води.

На рис. 3.2 показані ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками природних носіїв, П-Кл (а), П-БТ(1)^{*} (б), П-Тр(К) (в), і носіїв, модифікованих хлоридом мангану(II) (г, д, е) при його вмісті $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г (криві 1 і 2) і $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г (криві 1' і 2'). Вибір вказаних концентрацій хлориду мангану(II) обумовлений тим, що в цій області виявляються каталітичні властивості композицій $\text{MnCl}_2/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – П-Кл, П-БТ(1)^{*}, П-Тр(К)) в реакції низькотемпературного розкладу озону.

Аналіз отриманих результатів здійснювали з урахуванням розвинених Ю. І. Тарасевичем загальнотеоретичних положень про адсорбцію парів води глинистими матеріалами, а також іншими сорбентами і каталізаторами на їх основі [Rakyt'skaya T. L., 2012; Ракитская Т. Л. и др., 2011, 2012, 2014]. Ізотерми адсорбції парів води зразками П-Кл і П-БТ(1)^{*} (рис. 3.2 а, б) характеризуються подібною формою та незначним наростанням адсорбції при $P/P_s > 0,4$. У той же час у випадку П-Тр(К) (рис. 3.2 в) помітне збільшення адсорбції спостерігається тільки при $P/P_s > 0,4$. Після модифікування вихідних адсорбентів хлоридом мангану(II) їх адсорбційні властивості змінюються і визначаються як природою сорбенту, так і концентрацією нанесеної солі. Адсорбція парів води суттєво зростає при високому вмісті хлориду мангану(II) ($1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г) у досліджуваних зразках (рис. 3.2 г-е, криві 1' і 2'). Навіть у випадку $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ величина адсорбції вже при $P/P_s > 0,4$ вище в порівнянні з вихідним сорбентом.

Практично такі ж ізотерми отримані для зразків П-Кл, П-БТ(1)^{*} і П-Тр(К), модифікованих хлоридом кобальту(II) (рис. 3.3).

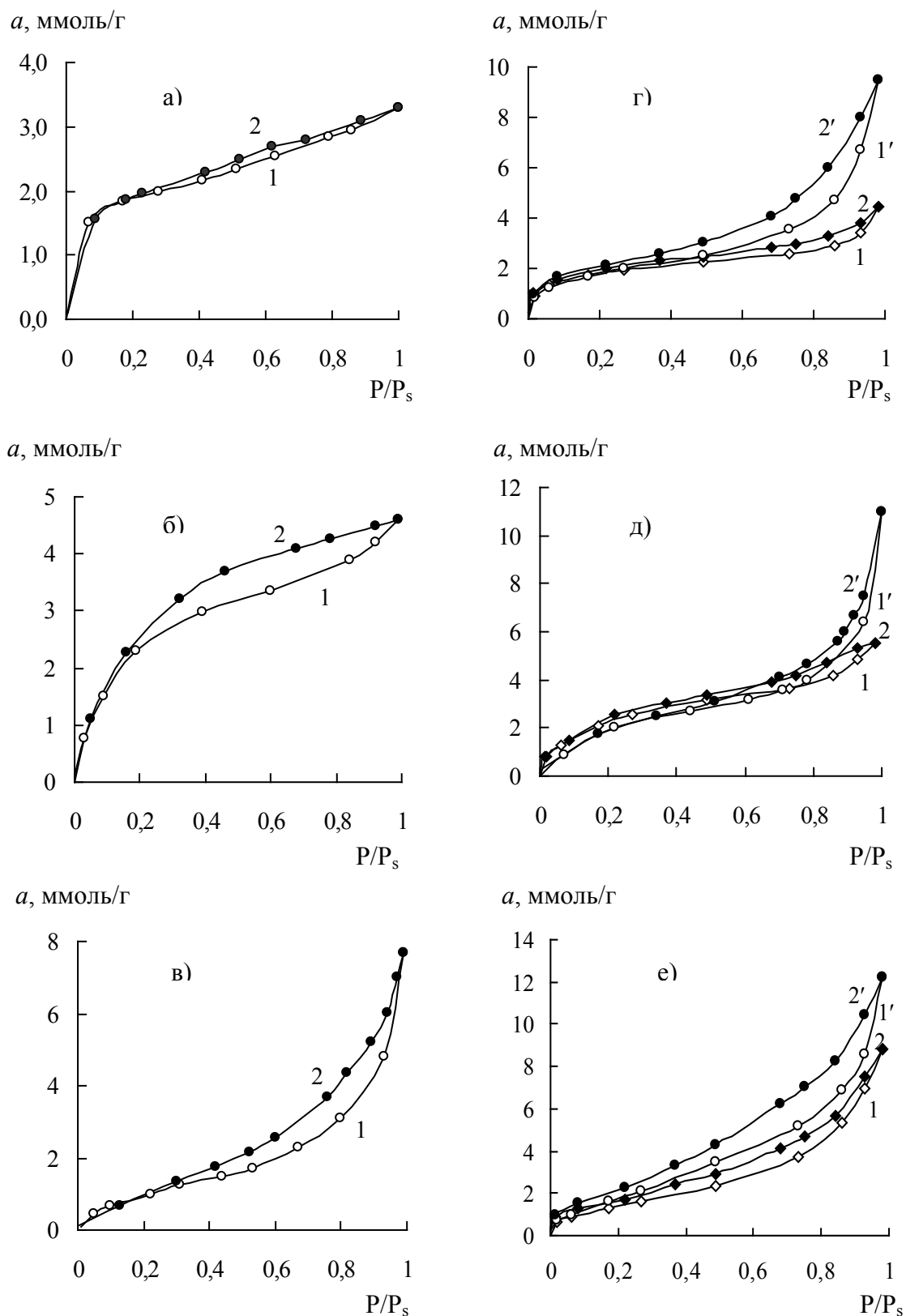


Рис. 3.2. Ізотерми адсорбції (1) і десорбції (2) парів води зразками природних клиноптилоліту (а), базальтового туфу (б), трепелу (в) і цих носіїв, модифікованих хлоридом мангану(ІІ) (г, д, е): $C_{MnCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г (криві 1 і 2); $C_{MnCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г (криві 1' і 2')

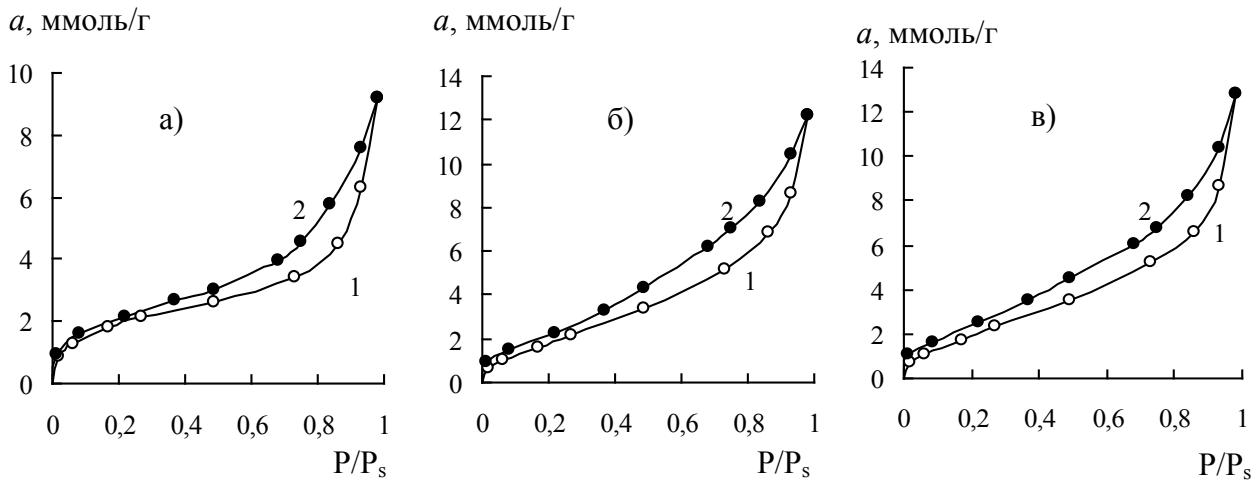


Рис. 3.3. Ізотерми адсорбції (1) і десорбції (2) парів води зразками клиноптилоліту (а), базальтового туфу (б), трепелу (в), модифікованих хлоридом кобальту(II) ($C_{CoCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Отримані ізотерми адсорбції проаналізовані за допомогою лінійного рівняння полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ):

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (3.6)$$

де a – величина адсорбції при рівноважному відносному тиску P/P_s ; a_m – ємність моношару; C – константа, що характеризує взаємодію адсорбент-адсорбат.

Для всіх отриманих ізотерм адсорбції рівняння (3.6) з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,988-0,999$ виконується аж до $P/P_s \approx 0,4$.

Теплоту адсорбції Q_1 в першому шарі розраховували за допомогою наближеного співвідношення:

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}, \quad (3.7)$$

де Q_L – теплота конденсації води ($Q_L = 135,9$ Дж/моль).

Питому поверхню адсорбенту визначали за формулою:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (3.8)$$

де a_m – ємність моношару, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площа, яку займає молекула адсорбату в моношарі, м^2 . Для молекули води в глинистих мінералах $\omega = 10,8 \text{ \AA}^2$ ($10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

Отримані результати (табл. 3.4) вказують на істотну відмінність структурно-адсорбційних характеристик природних і модифікованих сорбентів. Так, для вихідних зразків найменшу ємність моношару демонструє П-Тр(К). Після модифікування адсорбентів цей параметр практично не змінюється у випадку П-Кл, але зростає для П-БТ(1)* і П-Тр(К). Останнє свідчить про появу додаткових центрів адсорбції внаслідок зменшення розмірів кристалітів. Параметри $C(Q_1)$, що характеризують спорідненість молекул води до адсорбенту, зменшуються у ряді П-Кл $\gg$ П-Тр(К) $\approx$ П-БТ(1)*. Така ж послідовність зберігається для модифікованих адсорбентів.

Однак вплив вмісту $MnCl_2$ на параметри $C(Q_1)$ визначається природою адсорбенту. Так, у випадку П-Кл параметри $C(Q_1)$ зменшуються зі збільшенням вмісту хлоридів $Mn(II)$ і $Co(II)$. Для модифікованих зразків П-БТ(1)* величини $C(Q_1)$ практично не змінюються в результаті нанесення $MnCl_2$ і зростають у присутності хлориду кобальту(II). У випадку П-Тр(К) спостерігається зростання величини $C(Q_1)$ порівняно з вихідним носієм.

Аналіз десорбційних кривих (рис. 3.2, 3.3) дозволяє зробити наступні висновки. Для всіх вихідних і модифікованих зразків у ході десорбції парів води виявляється петля капілярно-конденсаційного гістерезису, однак її довжина і ширина (Δa – різниця між значеннями десорбційної та адсорбційної гілками ізотерми) визначаються природою адсорбенту і вмістом хлоридів $Mn(II)$ і $Co(II)$ (табл. 3.4). У випадку П-Кл і П-Тр(К) гістерезисна петля при $P/P_s = 0,4$ поширюється зі збільшенням вмісту хлоридів $Mn(II)$ і $Co(II)$. До аналогічного висновку можна прийти в результаті аналізу ізотерм адсорбції парів води зразками природного і модифікованого оксидом мангану(IV) клиноптилоліту [Тарасевич Ю. И и др. 2008]. Після модифікування базальтового туфу, навпаки, гістерезисна петля стає вужче (табл. 3.4), що, мабуть, обумовлено поліфазністю П-БТ(1)* – присутні клиноптилоліт, морденіт і монтморилоніт характеризуються різними структурами.

Таблиця 3.4

**Структурно-адсорбційні характеристики
природних і модифікованих хлоридами Mn(II) і Co(II) сорбентів**

Зразок	Константи рівняння БЕТ		Q_1 , кДж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г (H ₂ O)	Δa , ммоль/г при $P/P_s = 0,4$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
	a_m , ммоль/г	C				
П-Кл	1,53	133,41	12,088	99,5	0,06	0,07
MnCl ₂ /П-Кл (1,2·10 ⁻⁶)	1,49	93,50	11,208	96,9	0,25	0,09
MnCl ₂ /П-Кл (1,2·10 ⁻⁴)	1,54	48,60	9,619	100,1	0,40	0,13
CoCl ₂ /П-Кл	1,60	43,80	9,375	105,3	0,35	0,12
П-БТ(1)*	1,99	23,32	7,835	129,4	0,50	0,09
MnCl ₂ /П-БТ(1)* (1,2·10 ⁻⁶)	2,17	22,28	7,713	141,1	0,25	0,09
MnCl ₂ /П-БТ(1)* (1,2·10 ⁻⁴)	1,99	23,32	7,835	129,4	0,10	0,14
CoCl ₂ /П-БТ(1)*	2,30	30,56	8,495	149,5	0,40	0,05
П-Тр(К)	0,92	25,54	8,056	60,02	0,30	0,44
MnCl ₂ /П-Тр(К) (1,2·10 ⁻⁶)	1,25	41,71	9,250	81,18	0,30	0,22
MnCl ₂ /П-Тр(К) (1,2·10 ⁻⁴)	1,69	23,84	7,884	109,90	0,60	0,15
CoCl ₂ /П-Тр(К)	1,60	34,80	8,808	104,03	0,70	0,13

Таким чином, природні та модифіковані хлоридами Mn(II) і Co(II) клиноптилоліт, базальтовий туф і трепел характеризуються неоднорідно-пористою структурою з перевагою перехідних пор для Кл і БТ(1)* і макропор – для Тр(К). Причинами появи аномальної (аж до низьких значень P/P_s) петлі гістерезису для кожного модифікованого сорбенту можуть бути наступні: повільне встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги; гідратація обмінних катіонів, у тому числі Mn(II) і Co(II); поява нових центрів

адсорбції за рахунок руйнування точкових контактів (зниження кристалічності зразків) не тільки внаслідок адсорбції парів води, але й у процесі нанесення хлоридів Mn(II) і Co(II).

Ізотерми адсорбції парів води природними та хімічно-модифікованими зразками (рис. 3.2, 3.3) використовували для оцінки термодинамічної активності адсорбованої води. Для порівняння активності води на різних адсорбентах її визначають при постійній величині адсорбції. У табл. 3.4 наведені значення a_{H_2O} при величині адсорбції, близької до усередненої величини ємності моношару ($a_m = 1,5$ ммоль/г). Видно, що активність адсорбованої води в першу чергу визначається природою адсорбенту і підвищується у ряді П-Кл < П-БТ(1)* << П-Тр(К). Активність води незначно зростає внаслідок модифікування клиноптилоліту і базальтового туфу хлоридом Mn(II). У той же час у випадку трепелу зі збільшенням C_{MnCl_2} активність води знижується майже втричі. Останнє відповідає даним, отриманим для SiO₂ і трепелу ТЗК-М, модифікованих галогенідами Cu(II) та Fe(III).

Дані про активність води використовують для розрахунків констант стійкості, діаграм розподілу і кінетичних констант закріплених металокомплексів, методологія яких описана в розділі 2.1.

3.3. Особливості комплексоутворення на поверхні природних сорбентів

Застосування як носіїв металокомплексних сполук синтетичних цеолітів і природних сорбентів (цеолітів, шаруватих алюмосилікатів і дисперсних кремнеземів) показало, що через змінний склад природних сорбентів і безліч інших факторів прогнозування їх впливу на склад і активність ЗМКК є досить складним завданням. Це пов'язано з тим, що на склад поверхневих комплексів впливає не тільки компонентний склад каталізатора, але і такі найбільш важливі фактори, як структура (топология алюмосилікатного каркасу, геометричні розміри вхідних вікон, каналів); природа і співвідношення фаз для багатофазових сорбентів; співвідношення

nSi/nAl і характер протолітичних процесів; кислотні властивості сорбентів; вибіркова адсорбція іонів перехідних металів M^{n+} , форма їх знаходження; топографічні місця локалізації M^{n+} і можливість їх координації з іншими лігандами; можливість доступу газоподібних молекул до місць локалізації іона M^{n+} ; наявність інших катіонів і аніонів, що впливають не тільки на локалізацію іонів M^{n+} і їх координаційне оточення, але й на рухливість іонів взагалі та іонів водню, в особливості; адсорбційно-десорбційні властивості стосовно парів води; активність адсорбованої води.

Розглянемо деякі приклади локалізації катіонів перехідних металів.

Локалізація катіонів Cu(II) і Pd(II). Розподіл катіонів перехідних металів (M^{n+}) по кристалографічних місцях цеолітів впливає на їх каталітичну активність. Найбільш детально вивчена локалізація іонів M^{n+} у цеолітах фожазітового типу X і Y. Дані про розподіл іонів металів у структурах клиноптилоліту (CLI) і морденіту (MOR) дуже обмежені. Клиноптилоліт має чотири центри локалізації катіонів, позначувані M1, M2, M3 і M4 або буквою, що вказує A-, B- і C-канали A1, A2, A3 і B (рис. 3.4).

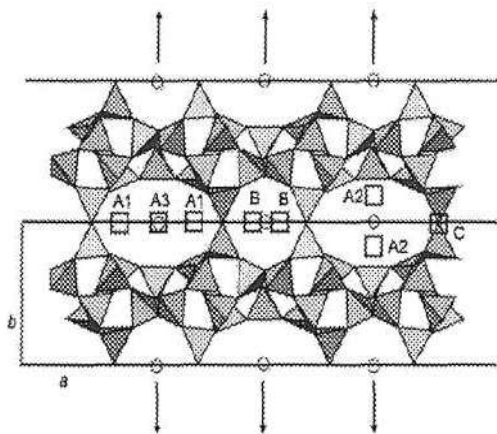


Рис. 3.4. Поліедрична модель ділянки структури гейландіту (HEU), показана паралельно осі с, з позначенням найбільш важливих некаркасних центрів [Godelitsas A., 2003]

У каналі А є три потенційні катіонні центри. А1 пов'язаний з 2-5 кисневими центрами тетраедричного каркасу і різною кількістю молекул води. Катіони різного розміру (враховується розмір гідратованого катіона) можуть регулювати свою довжину зв'язку з каркасом шляхом зміщення в напрямку А3 або С. А3 є центром каналу А, він не має зв'язків з кисневими атомами каркасу, зазвичай

координований тільки з молекулами води – $[M(H_2O)_6]^{n+}$ і, як правило, йому віддають перевагу катіони малого розміру. А2 перебуває на осі симетрії другого порядку і має два зв'язки із сусідніми кисневими атомами каркасу, додатково координуючи молекули води.

У випадку великих катіонів центр В перебуває в площині симетрії та демонструє до чотирьох зв'язків з каркасним киснем. Оскільки канал С єднає канали А і В, то, по суті, усі некаркасні центри є також частиною каналу С і тому цим катіонам на межі між каналами А і В дана назва "С-центрів". Катіони в центрі В можуть регулювати свою довжину зв'язку з каркасом шляхом переміщення в напрямку центру С. Таким чином, оптимальні довжини зв'язків катіонів з каркасом можуть мінятися, що обтяжує прогнозування кращих центрів локалізації.

Із застосуванням методів ЕПР і далекої тонкої структури рентгенівського спектру поглинання (EXAFS) показано, що вся кількість $Cu(II)$, узята у вигляді ацетату купруму(II), зосереджена тільки в каналах А і В і розподілена наступним чином: 45 % Cu^{2+} перебуває в центрі каналу А і координує шість молекул H_2O ; в 8-членному каналі В зосереджено 43% Cu^{2+} у вигляді площинноквадратного комплексу $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; залишок купруму(II) зв'язано в каналі А з каркасним киснем HEU. Таким чином, практично весь купрум(II) локалізується в каналах А і В у вигляді аквакомплексів $Cu(II)$ з різним числом молекул H_2O в координаційній сфері; у каналі С купрум(II) не виявлено.

Згідно із сучасними поглядами, цеолітова структура клиноптилоліту HEU-типу може поводитися як полідентатний σ -донорний ліганд, що формує тетрагонально викривлене октаедричне оточення купруму(II) з ковалентними зв'язками Cu-O, однак утворення хромофорної групи Cu-O₆ не допускається, тому один або два з шести координованих атомів кисню можуть бути некаркасними електронодонорними атомами, що належать молекулам H_2O , а це означає, що молекули води на поверхневих структурних центрах можуть нуклеофільно заміщатися іншими сильними донорними

лігандами, що призводить до утворення нанесених на цеоліт HEU-типу змішанолігандних координаційних сполук купруму(II).

Методами ЕПР і електронно-спінової луномодуляційної (ESEM) спектроскопії вивчено вплив катіонів H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ на локалізацію Cu^{2+} у каналах клиноптилоліту. Був встановлений сильний вплив катіонів H^+ , Li^+ , Na^+ і K^+ на координаційне число і місце розташування іона купруму(II). Показано, що при малому вмісті купруму(II) у гідратованому синтетичному клиноптилоліті Cu^{2+} координує три молекули води у випадку $CuH-CLI$ та $CuLi-CLI$, але тільки дві молекули води у випадку $CuNa-CLI$ та $CuK-CLI$. Локалізація купруму(II) у присутності зазначених катіонів здійснюється в головних каналах А і В на центрах $A1(M1)$ і $B(M2)$, тому купруму(II) координований з кисневими атомами кристалічних ґраток. Таким чином, більші за розміром катіони зменшують координаційне число іона двовалентного купруму відносно води. Втрата води комплексами купруму(II) відбувається внаслідок вакуумування, а в результаті повної дегідратації ($250-400^{\circ}C$) Cu^{2+} мігрує до центрів С ($M3$) каналів С. Зворотна міграція Cu^{2+} до центрів $A1(M1)$ і $B(M2)$ відбувається в результаті адсорбції парів води.

Дані про локалізацію $Pd(II)$ у структурі клиноптилоліту і морденіту досить обмежені. Шляхом рідкофазного іонного обміну при температурі $25^{\circ}C$ паладій(II) входить до цеолітової структури клиноптилоліту тільки на некаркасні центри. Паладій(II) на цих центрах швидко взаємодіє з молекулами, меншими за розміром, чим молекули метанолу, такими як водень, вода, аміак і монооксид вуглецю, і утворює стійкі комплекси.

У структурі MOR є чотири нерівноцінні тетраедричні кристалографічні центри, які носять назву центрів T1, T2, T3 і T4 (Т – атоми Si або Al), і 10 різних кристалографічних кисневих центрів (рис. 3.5). Центри T1 і T2 розташовані в 5-членних кільцях, тоді як центри T3 і T4 – в 4-членних кільцях. Зокрема, центр T1 звернений як до головного 12-членного каналу, так і до 8-членному каналу. Центри T2 і T4 звернені як до головного каналу, так і до бічної кишені. Центр T3 розташований між 12-членим каналом і боковою кишенею.

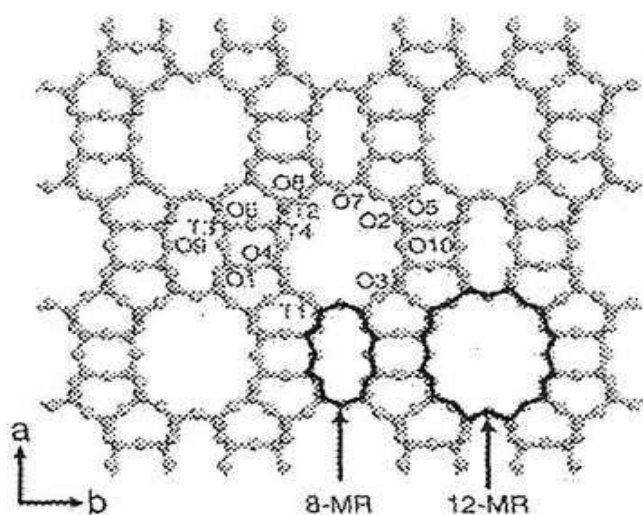


Рис. 3.5. Цеолітовий каркас (проекція уздовж осі c); 12-членні (12-MR) і 8-членні (8 MR) канали; T1-T4 і O1-O10-позначення 4- і 10-канальних кристалічних місць атомів Al і O, відповідно [Oumi Y., 2007]

Із застосуванням моделі малих кластерів розрахунковим шляхом встановлено, що відносні енергії стабілізації моделей зменшувалися в наступному порядку: $T3 > T4 > T1 > T2$, тобто, центр T3 є найбільш придатним з цих чотирьох центрів. Можлива локалізація паладію(II) у головних каналах (12- і 8-членні) і бокових кишнях, при цьому іони Pd^{2+} у бокових кишнях морденіту більш стійкі в гідротермальних умовах, ніж ті, що перебувають у головних каналах. Очевидно, це обумовлено утворенням більш стійкої пари між Pd^{2+} і алюмінієвим центром T3.

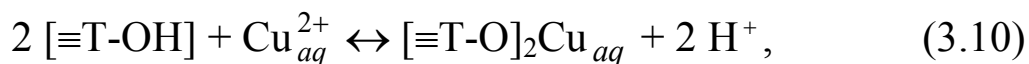
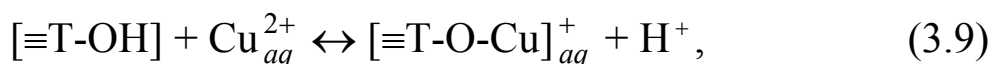
Купрум(II) у морденіті може перебувати на кожному з чотирьох зазначених центрів локалізації, однак у випадку гідратованого MOR рухливі комплекси $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ перебувають переважно в великих (12-членних) каналах. Тип координації Cu(II) у каналах MOR змінюється в присутності аніонів F^- і PO_4^{3-} .

Стан іонів перехідних металів, зокрема, Cu^{2+} у монтморилоніті суттєво залежить від ступеню гідратації поверхні мінералу. Так, за літературними даними, на зовнішній поверхні та у міжпакетному просторі насиченого парами води Cu-Mont обмінні катіони Cu^{2+} перебувають в оточенні шістьох молекул адсорбованої води. Будова повітряно-сухого і дегідратованого при $50\text{ }^\circ\text{C}$ зразків Cu-Mont змінюється – у координаційну сферу купруму(II) входять чотири молекули води (площина квадрату) і два поверхневі атоми кисню верхнього і нижнього алюмосилікатних пакетів. У дегідратованому

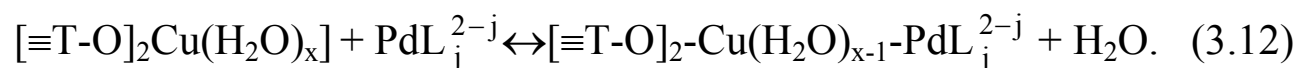
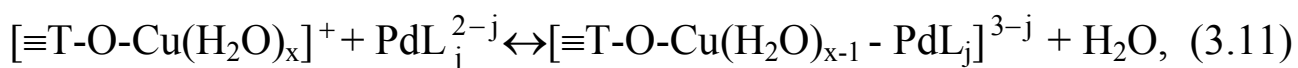
при 150 °C зразку Cu-Mont обмінні катіони можуть перебувати в різному оточенні поверхневих атомів кисню, залишкових молекул адсорбованої води і структурних гідроксильних груп.

Таким чином, в цілому характер кількісного розподілу Cu(II) і Pd(II) залежно від ступеню та умов обміну, природи катіонів і аніонів у природних цеолітах CLI та MOR, а також монтморилоніті мало вивчений. Катіони d-металів займають у цеолітах CLI та MOR структурно-нееквівалентні кристалографічні положення (місця), що обумовлює не тільки різну геометрію їх координаційного вузла, але й різний ступінь доступності, а, отже, і повноту участі цих катіонів у тій або іншій реакції. У випадку монтморилоніту купрум(II) може перебувати не тільки в міжпакетному просторі, але й на зовнішній поверхні, а геометрія координаційного вузла суттєво залежить від ступеню дегідратації Cu-Mont.

У випадку формування біметальних комплексних сполук істотну роль відіграє здатність природних сорбентів вибірково адсорбувати іони металів. Так, наприклад, зі змішаних розчинів, що містять K_2PdCl_4 і $Cu(NO_3)_2$, купрум(II) адсорбується вибірково кислотномодифікованими зразками базальтового туфу (Н-БТ), клиноптилоліту (Н-CLI), морденіту (Н-MOR) і дисперсного кремнезему трепелу. Це призводить до того, що купрум(II) за іонообмінними реакціями (3.9) і (3.10) міцно закріплюється на активних центрах зазначених носіїв



а паладій(II) зв'язується в комплекси з купрумом(II) за наступними реакціями



Комплексний фрагмент PdL_j слабо зв'язаний з поверхневим купрумом(II) через молекулу води, тому зміна складу лігандного оточення паладію(II) здійснюється так, як для носіїв зі слабкими іонообмінними властивостями. Така форма паладію(II) легко

десорбується з поверхні носія водою навіть при кімнатній температурі. Через енергетичну неоднорідність поверхні не виключається можливість також міцного закріплення Pd(II). Такий зв'язок руйнується тільки після години кип'ятіння в азотній кислоті.

Таким чином, розроблені нами методологічні підходи, що пояснюють роль носія у формуванні поверхневих комплексів, носять загальний характер, однак, з урахуванням особливостей носіїв, механізми реакцій поверхневого комплексоутворення слід конкретизувати.

3.4. Методи іммобілізації на різних носіях комплексів d-металів з основами Шиффа

Розчини комплексів d-металів з основами Шиффа, особливо Mn(II, III) і Co(II), успішно використовуються як каталізatori багатьох реакцій окиснення органічних сполук. Однак труднощі, пов'язані в деяких випадках з димеризацією комплексів і окисненням лігандів – основ Шиффа, а також з виділенням продукту реакції та каталізатора з реакційної суміші, стимулювали дослідження зі створення так званих гетерогенізованих або іммобілізованих каталізаторів окиснення, у тому числі комплексів з основами Шиффа. Спочатку в якості носіїв таких комплексів широко використовували синтетичні полімерні матеріали, головним чином, на основі стиролу; як полімерну матрицю – полі-4-вінілпіридин. Істотний інтерес являють роботи з використання в якості носіїв комплексів з основами Шиффа природних полімерів, наприклад, хітозану, який на відміну від синтетичних полімерів легко піддається деградації та добре з'єднується із кров'ю людини, що робить його перспективним у біомедичній практиці. Хоча закріплені комплекси демонстрували позитивні властивості в порівнянні з гомогенними аналогами (зростали каталітична активність і число каталітичних циклів, селективність), істотний недолік полягав у тому, що полімерний носій мав низьку стабільність у досить жорстких умовах реакції, наприклад, підвищеної температури у ході активації кисню. У зв'язку з цим більш широке застосування знаходять легкодоступні носії, що

характеризуються хімічною, термічною та механічною стійкістю. У якості таких носіїв застосовують активоване вугілля, кремнеземи різного походження, цеоліти і упорядковані мезопористі молекулярні сита, наприклад, MCM-41, MCM-48 тощо.

Розглянемо деякі приклади закріплення комплексів $M(L)$ ($M = Cu(II), Co(II), Mn(II)$, L – основи Шиффа, головним чином, похідні бензальдегіду).

3.4.1. Імобілізація на полімерних носіях

На полімерних носіях комплекси M (саліцилальмін) ковалентно зв'язані з поверхнею. При цьому полімерний носій отримують співполімеризацією ліганду і мономерної ланки, найчастіше стиролу. Полімеризацію здійснюють різними способами. Однак не завжди закріплення комплексу на полімерному носії має позитивний ефект. Відзначаються випадки, коли взаємодія комплексу з полімерним каркасом призводила до зниження селективності реакції епоксидування олефінів. У зв'язку з цим потрібно додатково модифікувати полімер шляхом щеплення спейсеру достатньої довжини, який зменшить взаємодію між комплексом і полімерною матрицею.

3.4.2. Імобілізація на активованому вугіллі

Закріплення комплексів $M(L)$ ($M = Cu(II), Ni(II), Mn(III)$) на активованому вугіллі здійснювали методом адсорбції з відповідних розчинів. Механізм закріплення комплексів з основами Шиффа визначається хімічною природою поверхні активованого вугілля та складом комплексів, а саме, наявністю функціональної групи в ліганді. Поверхня активованого вугілля характеризується різноманіттям функціональних груп і його властивості визначаються співвідношенням гідроксильних, карбонільних, простих ефірних груп, лактонових, ангідридних і карбоксильних груп, вміст яких регулюється окисненням поверхні або киснем повітря, або азотною кислотою. Нефункціоналізовані комплекси, наприклад, $[Mn(III)salhd]^+$, (схема 2) закріплюються на неокисненому вугіллі у

результаті фізичної адсорбції шляхом π - π -взаємодії делокалізованої π -системи комплексу і ароматичних кілець вугілля.

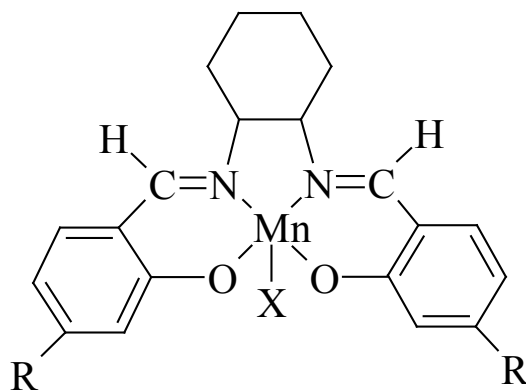


Схема 2. [Mn(III)(salen)]-каталізатори:

[Mn(4-OPsalhd)CH₃COO] (R = OH, X = CH₃COO) і [Mn(salhd)Cl]
(R = H, X = Cl) [Silva A. R., et al., 2006]

Через поліфункціональний характер поверхні активованого вугілля виникає багато факторів, що впливають на механізм формування поверхневих комплексів, а, отже, на їх склад і реакційну здатність. Крім того, виникають також труднощі при ідентифікації складу і будови закріплених комплексів з основами Шиффа.

Із цього погляду більш сприятливими для закріплення комплексів і подальшого їх дослідження є кремнеземи різного походження, цеоліти і молекулярні сита.

3.4.3. Імобілізація (капсулювання) на цеолітовій матриці

Комплекси перехідних металів з основами Шиффа через власний великий розмір (10-14 Å) не можуть бути зафіксовані усередині пористої структури цеолітів за допомогою іонного обміну, тому що фактично найбільші пори і порожнини, наприклад, у випадку цеоліту типу Y, мають діаметр порядку 8 Å. Для імобілізації таких комплексів застосовується спосіб, що одержав назву "кораблик у плящі", який здійснюється декількома методами:

- а) метод гнучкого ліганду;
- б) метод темплатного синтезу;
- в) метод цеолітного синтезу.

Відповідно до методу (а) (схема 3) гнучкий ліганд, яким є основа Шиффа, повинен вільно дифундувати в порожнину цеоліту, який попередньо зазнав іонообмінної реакції з відповідним іоном металу. У результаті реакції комплексоутворення формується досить об'ємний комплекс, який не може покинути зайняту порожнину. При цьому необхідно мати на увазі, що кінцевий продукт може містити металсаленові комплекси на зовнішній поверхні цеоліту, а також частку іонів металів, які не були задіяні в реакції з лігандом (неповне хелатування).

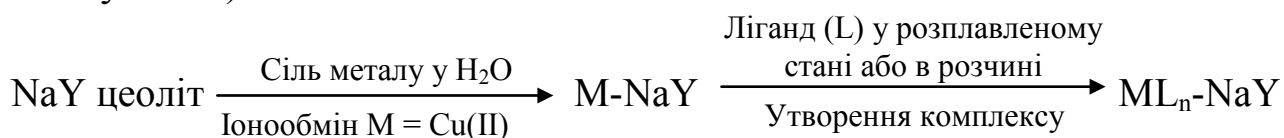


Схема 3 [Saha P. K. et al., 2004]

У першому випадку комплекс фізично адсорбований, слабо зв'язаний з поверхнею, а, отже, легко вимивається екстракцією CH_3CN за допомогою апарату Сокслета.

Метод темплатного синтезу (б), застосований в основному для отримання металфталоціанідних комплексів. Суть методу полягає в тому, що синтез необхідного макроциклу відбувається усередині порожнини металзаміщеного цеоліту. До недоліків цього методу слід віднести, насамперед, досить складні та жорсткі умови синтезу. Крім того, як і в попередньому випадку, наявність незакомплексованих іонів металу і вільного ліганду усередині порожнини цеоліту може привести до ускладнення характеристики таких матеріалів і необхідності досліджень їх реакційної здатності.

Найбільш сучасний метод капсулювання металокомплексів у цеоліті – метод цеолітного синтезу (в) являє собою додавання металокомплексу (особливо металфталоціаніну) як структуруючого агенту у ході кристалізації синтезованого цеоліту. Цей метод має переваги перед темплатним синтезом завдяки більш м'яким умовам синтезу і добре **визначає** внутрішньоцеолітним комплексам.

Металсаленові комплекси, іммобілізовані в матрицях цеолітів, в основному типу NaX і NaY, продемонстрували унікальну колірну

ізомерію, а також посилення каталітичних властивостей у реакціях окиснення ряду органічних сполук.

3.4.4. Імобілізація на кремнеземних носіях

Золь-гелевий метод базується на застосуванні функціоналізованих органометалевих комплексів:

а) активна частинка (металокомплекс) ковалентно зв'язана з носієм і не викликає якого-небудь звуження пор, як це відзначається у випадку капсулювання комплексу в порожнину цеоліту;

б) можливість конструювання кремнеземного (силікагелевого) каркасу, а, отже, регулювання структурних характеристик (питома поверхня, розмір і сумарний об'єм пор) носія;

в) можливість отримати в кремнеземній матриці однорідний розподіл ізольованих активних центрів (металсаленового комплексу), що унеможлиблює їх необоротну димеризацію та знижує (або повністю гальмує) окисне руйнування саленових комплексів;

г) можливість отримання матеріалів, що характеризуються високою термічною стійкістю;

д) каталітична активність гетерогенізованих металсаленових комплексів значно підвищується в реакціях окиснення органічних речовин.

Отримання модифікованих комплексів Co(II) і Cu(II) з основами Шиффа та імобілізацію золь-гелевим методом у кремнеземній матриці відображає схема 4. Надана схема складається з таких стадій:

а) отримання металсаленових попередників шляхом проведення реакції, компонентами якої є гідрат відповідного ацетату металу, амінопропілтриетоксисілан і саліциловий альдегід;

б) кислотний гідроліз HCl/H₂O, розчиненого в етанолі комплексу-попередника (i) і реакція конденсації (ii) в присутності каталізатора N(hexyl)₃ (тригексіламіну).

Гелеутворення визначається природою попередника. Наприклад, у випадку Co(salen) гелеутворення закінчується через 3 години, а для Cu(salen) – через 6 годин. Далі гелі витримують до 14 діб; у цей період відбувається їх дозрівання ("старіння").

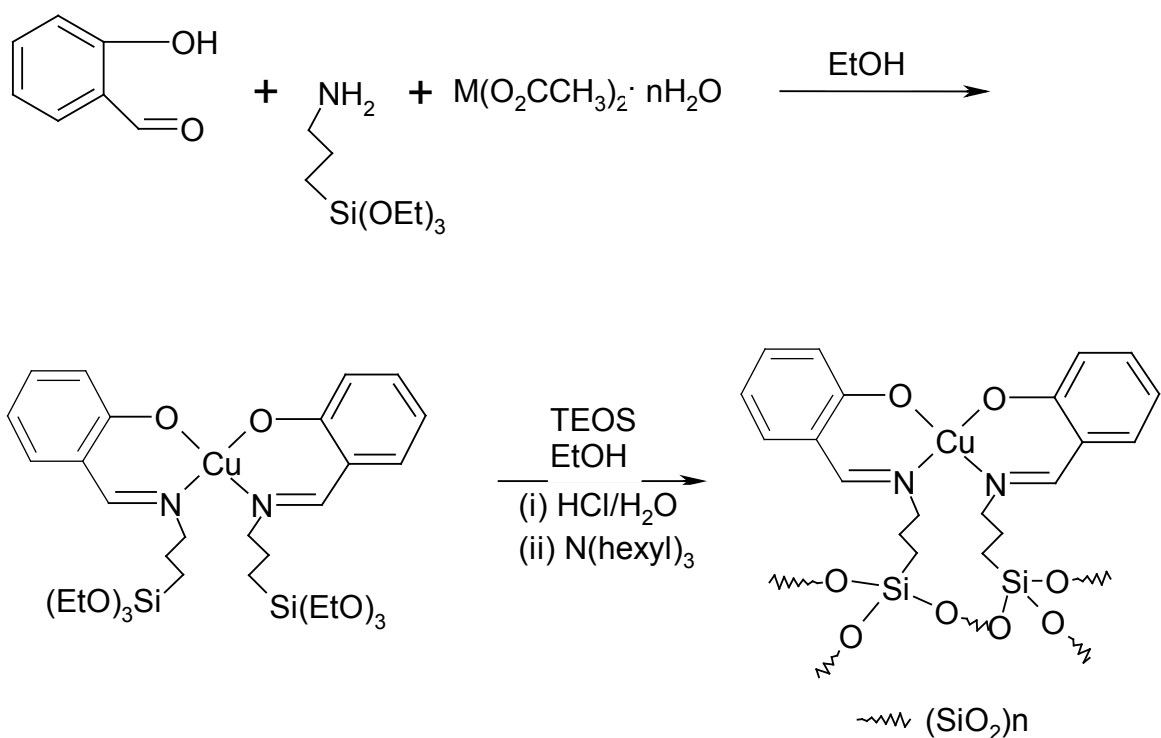


Схема 4 [Murphy E. F., et al., 2001]

Після дозрівання гелі обробляють двома способами, що призводять до утворення або ксерогелю, або аерогелю. Ксерогелі отримують шляхом звичайного фільтрування, промивання та сушки вологих гелів. Якщо розчинник (етанол) видаляють із гелів шляхом напівбезперервної екстракції за допомогою надкритичного CO₂, то отримують аерогелі. При зазначених вище перевагах гель-зольний метод, на нашу думку, має істотний недолік – процес отримання кінцевого продукту займає більше 14 діб, це призводить до того, що у випадку активних металів у повітряному середовищі можливо їх окиснення, як це спостерігалось для комплексів Co(salen), у яких Co(II) переходив у Co(III).

3.4.5. Імобілізація методом багатостадійного прищеплення (поверхнева зборка)

Цей метод є найбільш перспективним, оскільки дозволяє моделювати нові так звані "будівельні блоки", за допомогою яких можна здійснити імобілізацію на неорганічних носіях (МСМ-41 і силікагель) як симетричних, так і несиметричних (хіральних, оптично активних) саленів і синтезувати поверхневі комплекси, що

відрізняються складом координаційного вузла. Як приклад наведемо схему синтезу несиметричних саленів і комплексів Co(II) на їх основі [Kim G. J., Shin J. H., 1999].

Синтез за схемою 5 передбачає наступні стадії (усі методики докладно описані в оригінальній роботі):

- отримання МСМ-41 (1) на основі тетраетилофторсилікату (ТЕФС);
- отримання функціоналізованого МСМ-41 (3) з використанням 3-амінопропілтриметоксисілану (2);
- синтез 2, 4-тетрабутилфенолу (4);
- отримання іммобілізованого похідного бензальдегіду (5) за реакцією конденсації між (4) і функціоналізованим МСМ-41 (3);
- отримання напівфрагменту салену іммобілізованого на МСМ-41 (6) за реакцією конденсації між (5) і діфенілетилдіаміном;
- отримання 2,4-дітетрабутилсаліцилальдегіду (7) і саленового ліганду (8), який утворює комплекс із Co(II) (8a).

Особливістю цього "складання" є те, що координаційний вузол Co(N₂O₂) формується за рахунок двох фенольних кисневих атомів і двох атомів азоту азо- метинових груп від місткового діаміну. Азометинова група функціоналізованого МСМ-41 залишається вільною.

Описані [Murphy E. F. et al., 2003] нові шляхи синтезу комплексів Cu(salenSi) на доступних кремнеземах, у яких, завдяки зміні вмісту γ-амінопропілового модифікатора, може реалізовуватися транс-N₂O₂ або -O₃N геометрії центрального атома. Схеми 6 і 7 відображають дві групи реакцій: 1) реакції іммобілізованих на кремнеземі γ-амінопропілових груп (AP-SiO₂) з альдегідами (схема 6, метод (а)) і М-біс(саліцилальдегідом) (схема 7, метод (б)); 2) реакції γ-(амінопропіл)триетоксисілану з альдегідами з утворенням модифікованих гомогенних попередників лігандів (схема 6, метод (б)) і комплексів (схема 7, метод (а)).

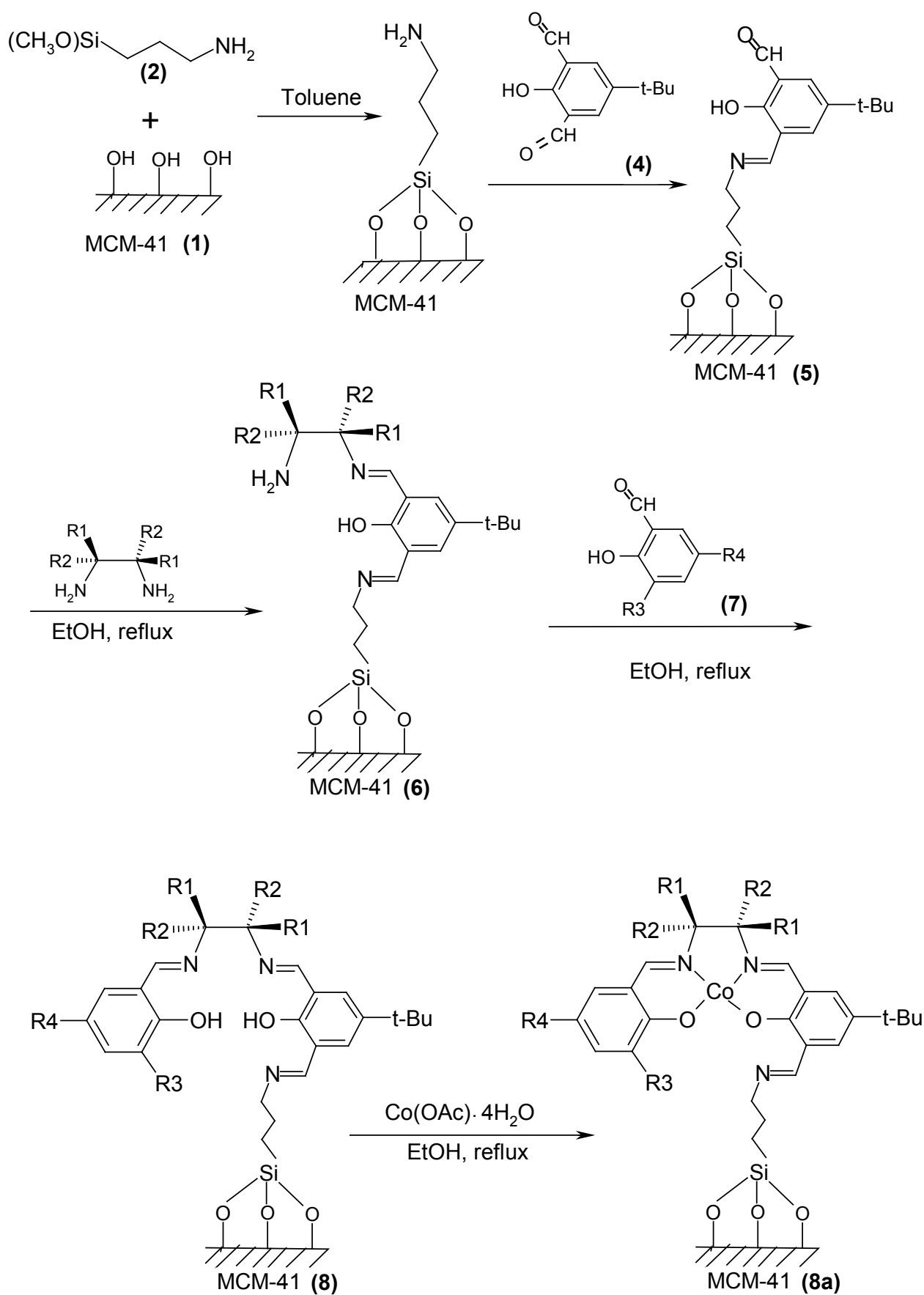


Схема 5. Процедура синтезу M(salen)-комплексів, іммобілізованих на MCM-41 [Kim G. J., Shin J. H., 1999]

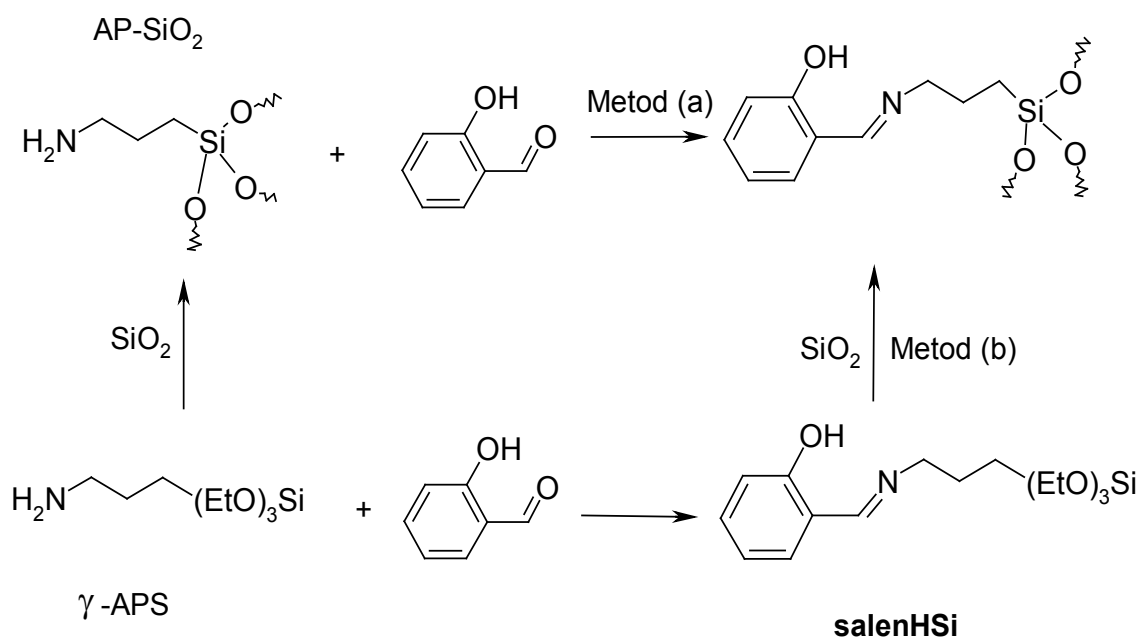


Схема 6. Шляхи іммобілізації salenHSi [Murphy E. F. et al., 2003]

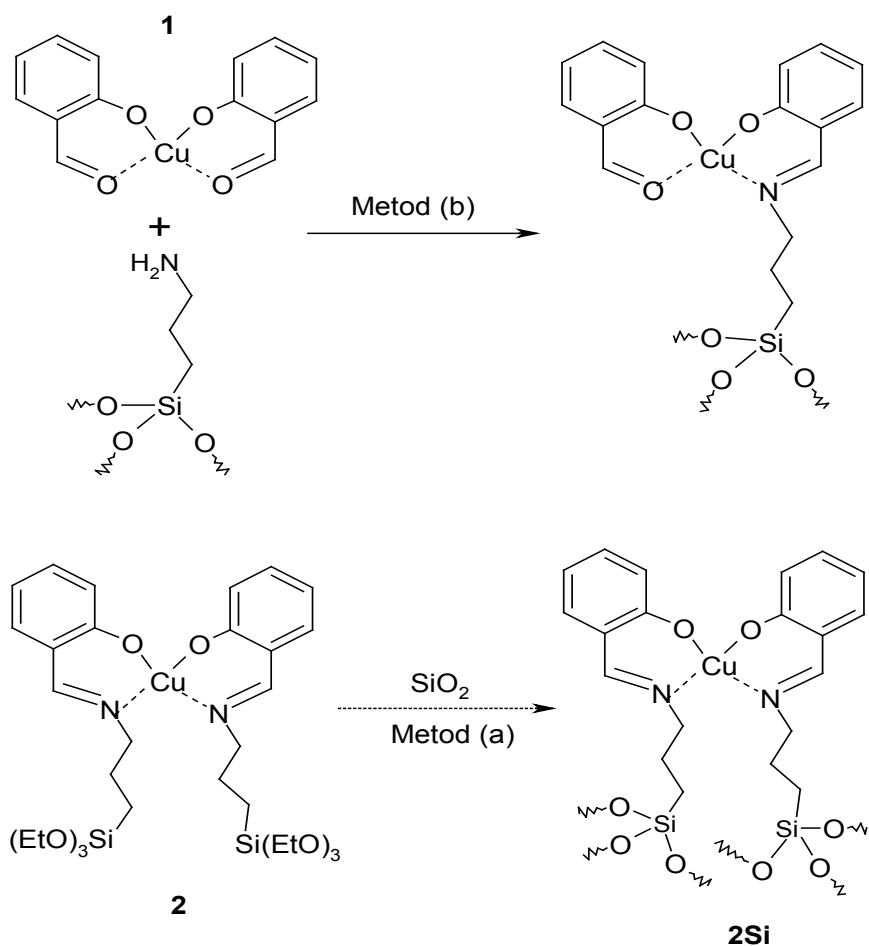


Схема 7. Іммобілізація комплексів Cu(II)-біс(саліцилальдегіда) (1) і модифікованого на AP-SiO₂ гомогенного Cu(salenSi) (2) [Murphy E. F., et al., 2003]

Постадійне утворення (метод (с)) поверхневих комплексів типу $4Si$ і $2Si$ показано на схемі 8. Це по суті традиційний метод отримання закріплених на кремнеземі комплексів з основами Шиффа, коли за стадією (1) отримують іммобілізований на кремнеземі пропілсаліцилальдімін, а за стадією (2) формуються поверхневі комплекси $Cu(II)$ типу $4Si$ або $2Si$, відповідно при низькому (0,05 ммоль/г) і високому (0,5 ммоль/г) вмісті γ -амінопропілового модифікатора.

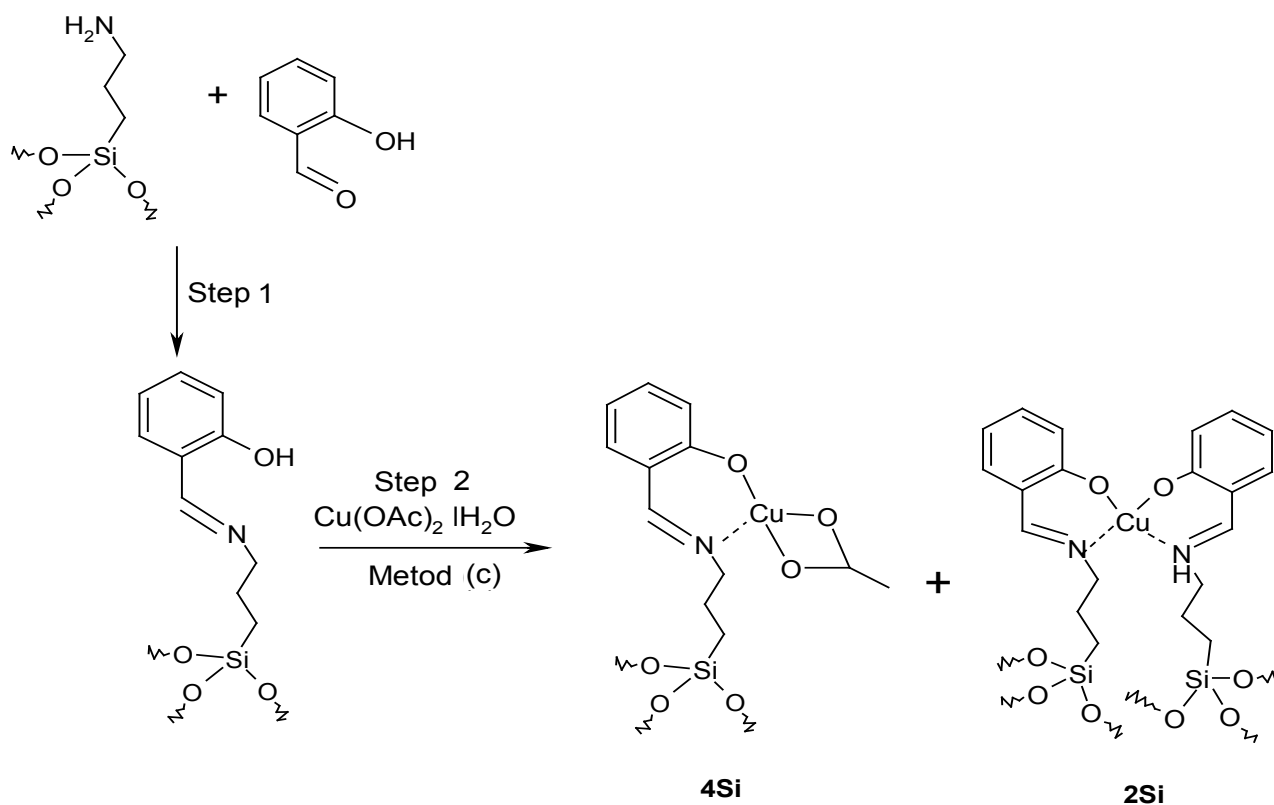


Схема 8. Реакція отримання поверхневих комплексів типу 4Si і 2Si при низькому (0,05 ммоль/г) і високому (0,5 ммоль/г) вмісті модифікатора salenHSi [Murphy E. F et al., 2003]

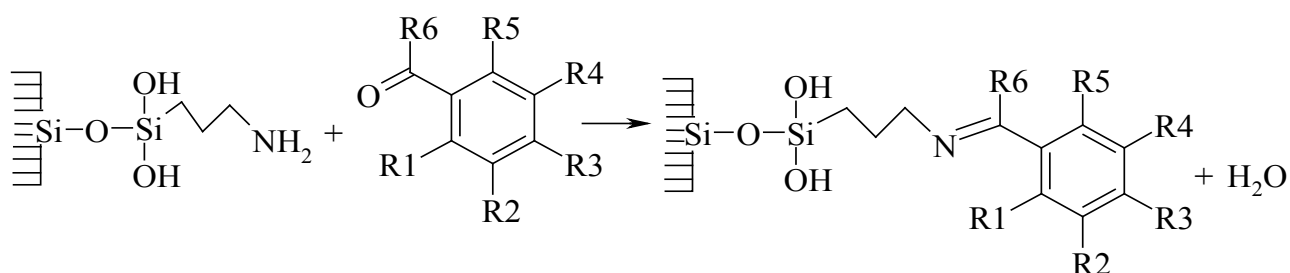
За іммобілізацією комплексу Cu (саліцилальдіміну) на кремнеземі спостерігали *in situ* за допомогою моніторингу інтенсивності характерних смуг вільних і координованих металом іміно-груп залежно від часу, використовуючи ІЧ-спектроскопію ослабленого (загасаючого) повного відбиття; геометрію центрального атома (Cu) встановлювали за допомогою імпульсного ЕПР і електронно-ядерного подвійного резонансу (ЕЯПР).

З наданого огляду даних видно, що синтез металсаленових комплексів здійснювали на носіях з розвиненою внутрішньою поверхнею (активоване вугілля, ксерогелі, аерогелі, цеоліти, упорядковані мезопористі молекулярні сита та ін.).

3.4.6. Імобілізація металсаленових комплексів на аеросилі

Вперше для імобілізації металсаленових комплексів був використаний аеросил, який характеризується розвиненою зовнішньою поверхнею, але відсутністю пористої структури. Такі структурні характеристики особливо сприятливі у випадку використання імобілізованих комплексів як каталізаторів газофазних реакцій, щоб уникнути їх внутрішньодифузійного гальмування.

Комплекси ML_2 ($M = Cu(II), Co(II), Mn(II)$, L – основи Шиффа – похідні пропілбензальдіміну), імобілізовані за схемами 9 і 10 при високій концентрації амінопропілового модифікатора ($7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г), є найбільш активними в реакції низькотемпературного розкладу озону.



для $L1 = R1 - OH; R2, R3, R4, R5, R6 - H;$

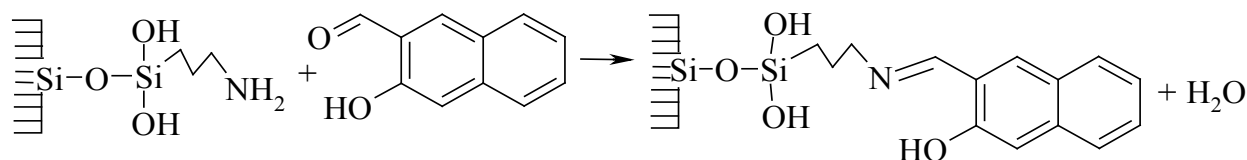
$L2 = R1 - OH; R2, R3, R4, R6 - H; R5 - Br;$

$L4 = R1 - OH; R2 - OCH_3; R3, R4, R5, R6 - H;$

$L5 = R1 - OH; R2, R4 - H; R3, R5 - Cl, R6 - CH_3;$

$L6 = R1, R4, R5, R6 - H; R2 - OCH_3; R3 - OH.$

Схема 9



для $L3$

Схема 10

Основами Шиффа були саліцилальдімінопропіл (L1), 5-бромсаліцилальдімінопропіл (L2), гідроксинафталальдімінопропіл (L3), 2-гідрокси-3-метоксибензальдімінопропіл (L4), гідрокси-3,5-діхлорацетофенон-імінопропіл (L5) і 4-гідрокси-3-метоксибензальдімінопропіл (L6).

Ліганди L1-L5 утворюють з Cu(II) хелатні комплекси за схемою 11, коли формується N₂O₂-координаційний вузол. Індивідуальні кристалічні комплекси з основами Шиффа мають площинноквадратну структуру, а іммобілізовані на поверхні аеросилу комплекси – тетраедричновикривлену, що може бути однією з причин підвищення їх реакційної здатності.

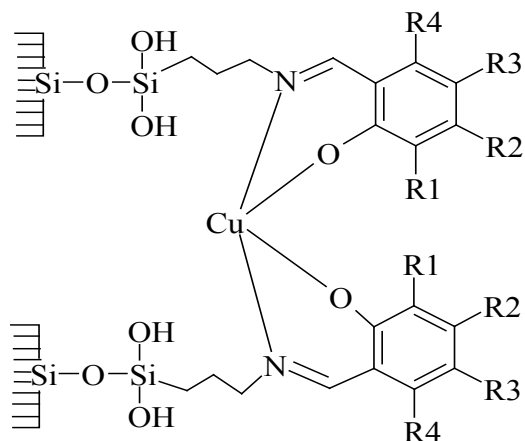


Схема 11

Азометин – 4-гідрокси-3-метоксибензальдімінопропіл (L6), на відміну від 2-гідрокси-3-метоксибензальдімінопропілу (L4), виходячи зі стеричних міркувань, не може утворювати хелатні цикли і координація з іонами металів здійснюється тільки по азометиновій групі (схема 12).

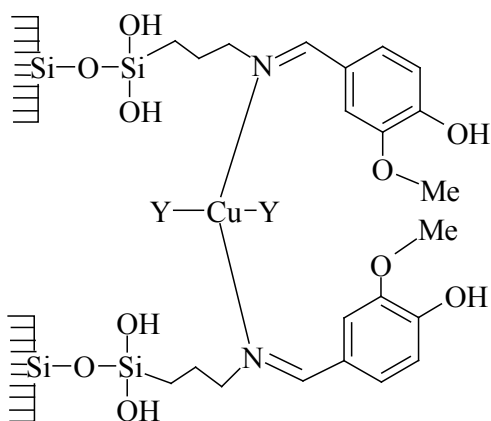


Схема 12

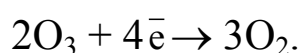
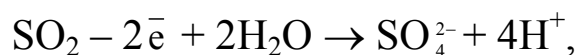
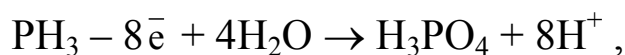
За допомогою методів ІЧ-, ЕПР-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття підтверджено утворення поверхневих комплексів з N_2O_2 -конфігурацією центрального атома.

Контрольні питання до розділу 3

1. Наведіть класифікацію закріплених металокомплексних каталізаторів (ЗМКК) згідно з уявленнями Єрмакова Ю. І.
2. На яких принципах базується класифікація ЗМКК згідно з уявленнями Лісічкіна Г. В?
3. Чи є величина питомої поверхні носія вирішальним чинником впливу на реакційну (каталітичну) активність поверхневих комплексів?
4. Які функціональні групи силікагелю відповідають за утворення поверхневих металокомплексів?
5. Розпишіть реакції поверхневого комплексоутворення з різними функціональними групами силікагелю.
6. Що таке термодинамічна активність води? Як визначити активність адсорбованої води?
7. Які чинники впливають на активність води? Як активність води впливає на реакції поверхневого комплексоутворення?
8. Які структурно-адсорбційні та термодинамічні величини визначаються за допомогою рівняння БЕТ? Графічне розв'язування рівняння БЕТ.
9. Фізичний зміст сталих величин рівняння БЕТ.
10. Як розрахувати питому поверхню адсорбента?
11. Які особливості виявлені при вивченні комплексоутворення на природних та синтетичних цеолітах?
12. Які особливості виявлено при вивченні комплексоутворення на шаруватих алюмосилікатах (монтморилоніт)?
13. Які чинники треба враховувати, коли у формуванні ЗМКК беруть участь два іони металів?
14. Назвіть недоліки та переваги відомих методів отримання іммобілізованих на різних носіях комплексів з основами Шиффа.

4. РЕДОКС-ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ТА МЕХАНІЗМИ ПЕРЕНОСУ ЕЛЕКТРОНА

Каталітичні процеси, що перебігають за участю комплексів перехідних металів, належать до числа окисно-відновних (редокс-реакцій). Реакції знешкодження токсичних газоподібних речовин також є окисно-відновними та здійснюються за такими схемами:



Здатність сполук вступати в редокс-перетворення обумовлена їх окисно-відновним потенціалом. У загальному вигляді потенціал окисно-відновної системи запишеться рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

з якого видно, що потенціал системи визначається співвідношенням концентрацій окисненої (Ox) і відновленої (Red) форм.

Оскільки компоненти окисно-відновних систем можуть взаємодіяти з розчинником і розчиненими речовинами, то зміна складу розчину впливає на величину φ навіть тоді, коли сумарні концентрації окисненої та відновленої форм залишаються сталими. При цьому величина φ може змінюватися в досить широких межах.

4.1. Вплив комплексоутворення на редокс-потенціал металокомплексів

4.1.1. Вплив природи ацидолігандів на редокс-потенціал металокомплексів

Вплив комплексоутворення на величину окисно-відновного потенціалу вперше встановив Ф. Петерс у 1896 р. Він виміряв ЕРС гальванічного елементу, що вміщував редокс-систему Fe(III)/Fe(II), і виявив залежність φ від концентрації соляної кислоти. Зі збільшенням концентрації соляної кислоти ЕРС зменшувалася, що

було пояснено утворенням хлоридних комплексів Fe(III). Детальні дослідження Міхаеліса Л. (1936) показали, що потенціал системи, у якій спостерігається комплексоутворення, залежить від природи ліганду, і потенціал змінюється в дуже широких межах. Так, нормальний окисно-відновний потенціал системи Fe(III)/Fe(II) становить 0,77 В. Введення ціанід-іонів зменшує редокс-потенціал до 0,42 В. Значно знижують потенціал системи Fe(III)/Fe(II) такі ліганди, як Br⁻, F⁻, C₂O₄²⁻, CH₃COO⁻, CNS⁻ та ін. Однак редокс-потенціал пари Fe(III)/Fe(II) значно підвищується в присутності дипіридилового і фенантролінового лігандів. Так, для системи



В протилежність парі Fe(III)/Fe(II), редокс-потенціал пари Cu(II)/Cu(I) зростає із введенням галогенід-іонів:



Сильний вплив природи ліганду на редокс-потенціал комплексних сполук платинової групи встановили О. А. Грінберг (1971) і Ю. М. Кукушкін (1982). Деякі приклади цього наведено нижче:

Редокс-система	φ , В	pK
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,758	16,6
$\text{PtBr}_6^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^- \text{ Cl}^-$	0,643	20,4
$\text{PtI}_6^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{PtI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$	0,468	29,0
$\text{IrCl}_6^{2-} + \bar{e} \leftrightarrow \text{IrCl}_6^{3-}$	0,986	
$\text{IrBr}_6^{2-} + \bar{e} \leftrightarrow \text{IrBr}_6^{3-}$	0,947	
$\text{IrI}_6^{2-} + \bar{e} \leftrightarrow \text{IrI}_6^{3-}$	0,480	

З наведених даних видно, що редокс-потенціал зменшується при переході від Cl⁻ до I⁻ як для Pt, так і Ir. Порівняння констант стійкості

комплексів і їх редокс-потенціалів дозволяє зробити висновок про те, що потенціал системи знаходиться в прямій залежності від стійкості комплексів. При цьому чим стійкіше комплекс, тим менше потенціал, що видно на прикладі галогенідних комплексів платини.

Отримаємо рівняння Нернста для потенціалу φ , яке враховує залежність його від констант стійкості комплексів. Рівняння Нернста без врахування реакції комплексоутворення запишеться так:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Me^{m+}]}{[Me^{n+}]}, \quad (4.1)$$

де $m > n$.

Оскільки в розчині перебувають комплекси, то, враховуючи вираз для сумарної концентрації металу через функцію закомплексованості, отримаємо:

$$C_{Me^{m+}} = \sum_{j=0}^n [MeL_j^{m-j}], \quad (4.2)$$

$$[Me^{m+}] = C_{Me^{m+}} / \sum_{j=0}^n \beta_j [L]^j, \quad (4.3)$$

де $[L]$ – рівноважна концентрація ліганду.

Для відновленої форми металу запишемо аналогічно:

$$C_{Me^{n+}} = \sum_{i=0}^{n'} [MeL_i^{n-i}], \quad (4.4)$$

$$[Me^{n+}] = C_{Me^{n+}} / \sum_{i=0}^{n'} \beta_i [L]^i. \quad (4.5)$$

При розв'язанні рівнянь (4.2)-(4.5) отримаємо наступний вираз для редокс-потенціалу

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_{Me^{m+}}}{C_{Me^{n+}}} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\sum_{j=0}^n \beta_j [L]^j}{\sum_{i=0}^{n'} \beta_i [L]^i}. \quad (4.6)$$

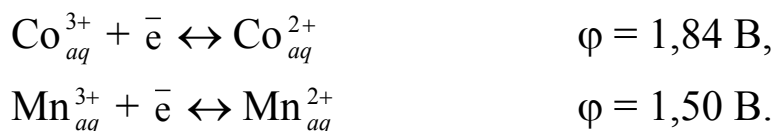
Аналіз рівняння (4.6) дозволяє зробити висновок про зміну редокс-потенціалу при варіюванні концентрації ліганду L :

1) Якщо $\beta_j > \beta_i$, (тобто, якщо константа стійкості комплексу, утвореного лігандом L з окисненою формою металу, більше, ніж

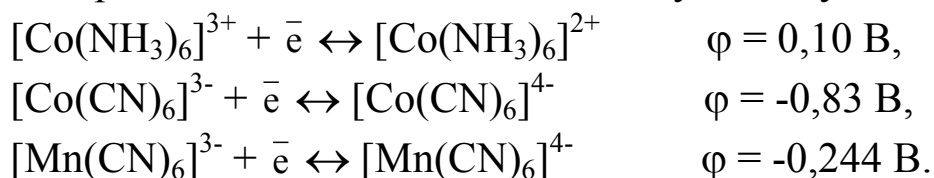
константа стійкості комплексу, утвореного лігандом L з відновленою формою металу), то зі збільшенням концентрації L редокс-потенціал φ зменшується.

2) Якщо $\beta_j < \beta_i$, то зі збільшенням концентрації L редокс-потенціал φ збільшується.

У водних розчинах катіони перехідних металів перебувають у тих ступенях окиснення, які утворюють стійкі аквакомплекси. Взаємодія комплексів з молекулами води обумовлена співвідношенням між редокс-потенціалами систем H^+/H_2 або O_2/OH^- і системи, що вміщує катіон перехідного стану. Відомо, що аквакомплекси Co(III) і Mn(III) нестійкі у водних розчинах. Це пов'язано з високим редокс-потенціалом систем



Для них редокс-потенціали вище, ніж для системи O_2/OH^- ($\varphi = 1,23 \text{ В}$). Тому ці комплекси взаємодіють з водою з виділенням кисню. При заміщенні молекул води іншими лігандами, наприклад, аміаком або ціанід-іоном редокс-потенціал системи знижується суттєво:



Зниження редокс-потенціалу призводить до стабілізації Co(III) і Mn(III).

З урахуванням наведених прикладів впливають такі висновки:

- Окисні властивості координаційних сполук можна регулювати завдяки варіюванню природи лігандів.
- Змінюючи природу лігандів, можна отримати комплексні сполуки з незвичайним ступенем окиснення центрального атома. У цей час, наприклад, широко використовуються комплекси Pd(IV) і Pd(I), в яких паладій перебуває в незвичайних для нього ступенях окиснення.

4.1.2. Вплив органічних основ на редокс-потенціал комплексів d-металів

Аналіз великого масиву наукової інформації про електрохімічні властивості комплексів 3d-металів з органічними основами різної сили дозволяє відзначити істотний вплив природи лігандів на редокс-властивості комплексів, а у випадку комплексів з основами Шиффа їх редокс-властивості залежать від: природи металу змінної валентності; природи місткового ліганду, який з'єднує імінні атоми азоту; загального числа бензольних кілець у складі комплексу; природи замісників як в альдегідній, так і в імінній компонентах комплексів; геометрії координаційного вузла (*цис*-, *транс*-ізомерія).

У табл. 4.1 наведені дані, які демонструють вплив природи ліганду на значення піка відновного потенціалу ($E_{1/2}$) і констант стійкості відповідного комплексу (pK), розрахованих з електрохімічних вимірів. Видно, що природа ліганду суттєво впливає на редокс-потенціал пари Cu(II)/Cu(I) .

Таблиця 4.1

**Відновні потенціали для пари Cu(II)/Cu(I)
і константи стійкості комплексів Cu(II) з різними лігандами
[Samide M. J., Peters D. G., 1998]**

Комплекс	$E_{1/2}^*$, В	pK
Cu(II)salen	-0,48	39
Cu(en)_2^{2+}	0,33	25
Cu(bipy)_3^{2+}	0,83	16
Cu(py)_4^{2+}	1,30	8,4
CuCl_2	1,31	8,2

* Вимірювання за допомогою циклічної вольтамперометрії скляно-вугільним електродом в ацетонітрилі, що містить 0,1 М TEAP.

В ацетонітрилі відновний потенціал для комплексів $[\text{Cu(II)-salen}]$ становить -0,48 В, а для CuCl_2 – (+1,31) В. Це свідчить про те, що в комплексі з основою Шиффа купрум(II) відновлюється значно важче, тобто окисні властивості її виражені дуже слабо. У випадку CuCl_2 (в

ацетонітрилі) потенціал настільки високий, що можливо навіть внутрішньосферне окиснення хлорид-іону до хлору і відновлення Cu(II) до Cu(I). Зниження потенціалу комплексу [Cu(II)salen] обумовлене сильно вираженими донорними властивостями основи Шиффа і утворенням досить стійкого комплексу ($pK = 39$). З підвищенням pK значення редокс-потенціалу Cu(II)/Cu(I) зменшується, що відповідає загальним теоретичним уявленням про взаємозв'язок між стійкістю комплексів і їх окисно-відновними властивостями. Таким чином, можна стверджувати, що зниження редокс-потенціалу пари Cu(II)/Cu(I) у комплексах [Cu(II)salen] буде сприяти їх окисненню, наприклад, озоном. З іншого боку, за деякими даними [Dailey G. C. et al., 1992] потенціал пари Cu(III)/Cu(II) в комплексах Cu(III) з різними амінокислотами у водному розчині ($\mu = 1,0 \text{ M NaClO}_4$) має позитивне значення (в області від +1,027 до +0,38 В щодо водневого електроду залежно від pK_a амінокислоти), але набагато нижче, ніж для аквакомплексів Cu(III)*aq*/Cu(II)*aq* ($\phi = 2,4 \text{ В}$). Очікується, що для комплексів Cu(III) з основами Шиффа (дотепер такі комплекси не синтезовані) потенціал також буде значно нижче, ніж для аквакомплексів Cu(III), тому окиснення Cu(II) озоном термодинамічно можливе. З іншого боку, негативне значення потенціалу для [Cu(II)salen] і сильно виражені донорні властивості лігандів свідчать про те, що електронна густина на центральному атомі значно збільшена і стан купруму ближче до Cu(I), що робить імовірним також такий зсув $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}_3$.

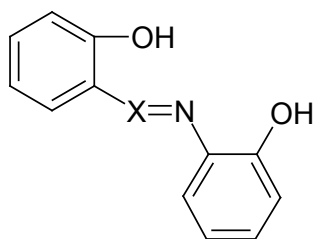
У табл. 4.2 наведені дані про зміну редокс-потенціалів пар Mn(IV)/Mn(III) і Mn(III)/Mn(II) у комплексах з лігандами, що містять азометинову (1), азо- (2) і карбоксилатну (3) групи; а також заміщені азометини з етиленоспиртовою (4) і карбоксилатною (5) функціональними групами. З представлених даних випливає, що редокс-потенціал $E_{1/2}$, який вимірювали відносно нормального каломельного електроду (НКЕ) у розчиннику CH_2Cl_2 для пар Mn(III)/Mn(II) і Mn(IV)/Mn(III), зміщується в область більш позитивних значень, тобто окисна здатність комплексів зростає в

ряду $1 < 2 < 3$. При цьому видно, що окисні властивості Mn(IV) у комплексах виражені сильніше, чим у комплексах Mn(III).

Таблиця 4.2

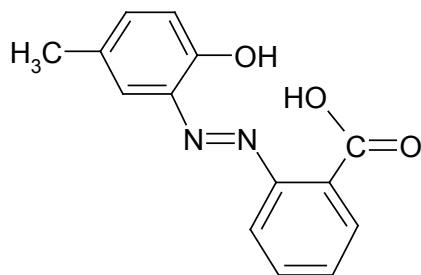
**Вплив природи лігандів на редокс-потенціал пар
Mn(III)/Mn(II) і Mn(IV)/Mn(III) [Dutta S. et al., 1991]**

Позна- чення	Сполука	$E_{1/2}$, В (HKE)		pK_a
		Mn(III)/Mn(II)	Mn(IV)/Mn(III)	
1	Mn(amp) ₂	-0,63	-0,03	9,92
2	Mn(azp) ₂	-0,55	+0,08	-
3	Mn(azc) ₂	-0,28	+0,35	-
4	Mn(N-EtOH-amp) ₂	-	-0,31	15,90
5	Mn((N-EtCO ₂ H)-amp) ₂	-0,56	+0,25	4,86

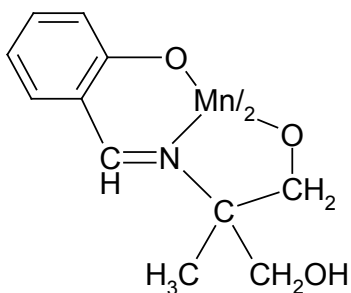


1 – X = CH, H₂amp

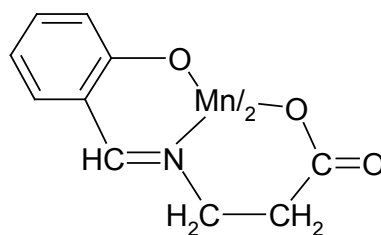
2 – X = N, H₂azp



3 – H₂azc



4



5

Виходячи із загальних закономірностей зміни редокс-потенціалу, можна дійти до висновку, що термодинамічна стійкість комплексів зменшується в ряді Mn(amp)₂ > Mn(azp)₂ > Mn(azc)₂. Для комплексів **1**, **4** і **5** виявлена лінійна кореляція між потенціалом пари Mn(IV)/Mn(III) і σ -донорною здатністю атомів кисню відповідних функціональних груп [Dutta S., et al., 1991].

Кількісною характеристикою σ -донорної здатності може служити pK_a функціональних груп: чим вище значення pK_a , тим більш сильні донорні властивості виявляє функціональна група. З табл. 4.2 випливає, що донорні властивості кисневого атома (спиртового, фенільного і карбоксилатного) убуюють в ряду EtOH (4) > PhOH (1) > EtCO₂H (5). У цьому ж ряді зростає потенціал пари Mn(IV)/Mn(III). Така ж зміна потенціалу пари Mn(III)/Mn(II) спостерігається для комплексів **1** і **5**. Відзначена кореляція між основністю атомів азоту і редокс-потенціалом. Так, азот азометинової групи – більш сильний донор (PhCH=NPh⁺, $pK_a = 5,8$), ніж азогрупа (PhN=NPh⁺, $pK_a = 2,2$), тому редокс-потенціал комплексу **1** більш негативний, ніж комплексу **2**.

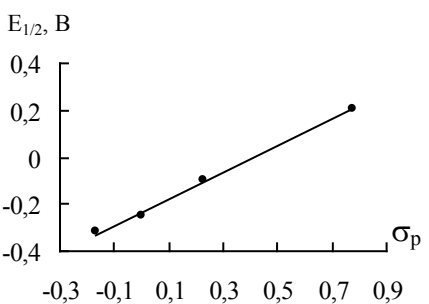
Таким чином, варіюючи природу ліганду в комплексах 3d-металів, можна в широких межах змінювати їх редокс-потенціал, а отже, реакційну і каталітичну активність.

Для металокомплексів з основами Шиффа розглянемо вплив природи замісника в альдегідній компоненті на редокс-потенціал комплексів Co(II) (табл. 4.3) і Mn(III) (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Вплив замісників у бензольному кільці на редокс-потенціал ($E_{1/2}$) пари Mn(II)/Mn(III) у комплексах

[Palucki M., Finney N. S., Pospisil P. J., et al., 1998]

Комплекс	Замісник (Z)	$E_{1/2}$, В (НКЕ)	σ_p	
(Z-salen)Mn(II)	H	-0,250	0	
	5-CH ₃	-0,320	-0,17	
	5-Cl	-0,100	+0,227	
	5-NO ₂	+0,210	+0,778	

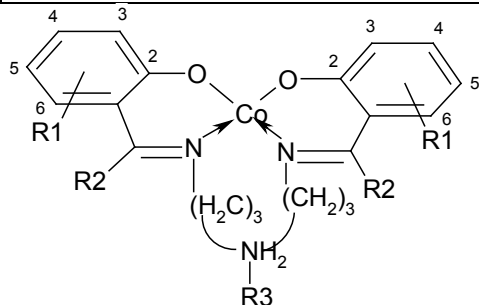
На основі наведених даних можна відзначити вплив природи, положення та числа замісників у бензольному кільці на редокс-потенціал пари M(II)/M(III) (M = Co, Mn). Електронні ефекти замісників враховували за допомогою сталої Гаммета (σ_p) [Гаммет Л., 1972] і у всіх випадках для однотипних комплексів встановлена

Таблиця 4.3

**Вплив замісників у бензольному кільці на редокс-потенціал ($E_{1/2}$) пари Co(II)/Co(III)
у комплексах з основами Шиффа – похідними бензальмінпропану (Z-salpr; Z-salprme)**

[Fritz H. P., Vite L. W. G., 1978]

Комплекс	Замісник (Z)	$E_{1/2}$, В (НКЕ)	σ (сумарна)	
(Z-salpr)Co(II) salpr = salicylideneamino- propan $R^1 = R^2 = R^3 = H$	H	-0,210	0	
	5-Cl	-0,150	+0,227	
	5-Br	-0,130	+0,232	
	3,5-I ₂	-0,100	+0,360	
	5-NO ₂	-0,050	+0,778	
	3,5-NO ₂	+0,120	+1,556	
(Z-salprme)Co(II) salprme = (salicylidene- amino)propanmethyl $R^1 = R^2 = H; R^3 = CH_3$	H	-0,060	0	
	5-Cl	-0,030	+0,227	
	5-Br	-0,010	+0,232	
	3,5-Cl ₂	+0,010	+0,454	
	3,5-Br ₂	+0,020	+0,464	
	3,5-I ₂	+0,030	+0,360	



лінійна кореляція між $E_{1/2}$ і σ_p (табл. 4.3, 4.4), яка підтверджує, що електронний обмін між замісниками ароматичного кільця та іоном металу здійснюється через азометинову групу. На прикладі комплексів Mn(II, III) видно (табл. 4.4), що донорний замісник (CH_3) зсуває редокс-потенціал у більш негативну область, тобто комплекс Mn(III) важче відновлюється, він стабілізується. Акцепторні замісники (Cl , NO_2), навпаки, викликають зсув $E_{1/2}$ в область позитивних значень, тобто Mn(III) у заміщеному комплексі стає більш сильним окисником, ніж в незаміщеному. На прикладі комплексів Co(II) (табл. 4.3) можна відстежити вплив не тільки природи, але й числа замісників у бензольному кільці. У порівнянні з незаміщеним комплексом (H), акцепторні замісники (Cl , Br , NO_2) зсувають редокс-потенціал у позитивну область, зі збільшенням числа однотипних замісників такий зсув підсилюється, наприклад, 5- NO_2 і 3,5- NO_2 . Слід зазначити, що із введенням донорного замісника (CH_3) у пропіламіновий місток, (*z*-salprme), значення редокс-потенціалів комплексів кобальту(II, III) стають значно більш позитивними або взагалі позитивними.

4.1.3. Вплив природи носія на редокс-властивості закріплених металокомплексів

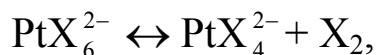
Потенціометричний метод, який, разом з кінетичним, успішно використовували для дослідження редокс-реакцій в розчинах [Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., 1972; Сокольский Д. В., 1975], виявився інформативним також при вивченні поведінки закріплених металокомплексів у реакціях з фосфіном та монооксидом вуглецю [Ракитская Т. Л. и др., 1975, 1988, 2002, 2005]. Детальні результати наведені в розділах 5 і 6. На їх основі зроблені головні висновки:

- у разі отримання слабо зв'язаних з поверхнею комплексів типу $\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{MeX}_j$ центральний атом не змінює свого ступеню окиснення і редокс-потенціал визначається природою іону металу та лігандів;
- спостерігаються аналогії в закономірностях зміни редокс-потенціалу металокомплексів, перебуваючих у водних розчинах та закріплених на пористих носіях.

У літературі практично відсутні дані про вплив природи носія на редокс-властивості закріплених комплексів 3d-металів з основами Шиффа. У табл. 4.5 наведені значення $E_{1/2}$ для деяких комплексів Co(II) і Mn(II, III). Оскільки значення $E_{1/2}$ суттєво залежать від природи розчинника і допоміжного електроліту (порівнюємо значення $E_{1/2}$ для розчинених комплексів [Co(II)(salen)]), то можна проаналізувати тільки результати, отримані в однакових умовах. На підставі даних [Bedioui F., 1995] видно, що закріплення комплексу [Co(II)(salen)] на цеоліті Y сприяє істотному зниженню редокс-потенціалу пари Co(II)/Co(III) (-0,800 В), тобто комплекс [Co(III)/цеоліт Y] у порівнянні з розчиненим відновлюється набагато важче. Такий же комплекс на хітозані (CS) характеризується позитивним значенням редокс-потенціалу. Однак у випадку закріпленого комплексу [Mn(III)(salen)] на цеоліті редокс-потенціал не змінюється.

4.1.4. Внутрішньосферні редокс-перетворення ацидокомплексів

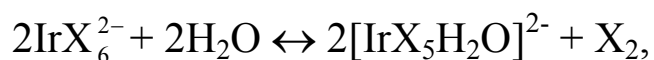
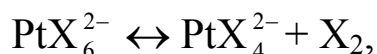
Вперше для координаційних сполук платини(IV) було встановлено оборотну окисно-відновну взаємодію [А. А. Гринберг, 1971]:



де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Такий внутрішньосферний редокс-розпад обумовлений високим редокс-потенціалом центрального атома і явно вираженими донорними властивостями лігандів. У ряді $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ донорні властивості лігандів зростають і окисно-відновна взаємодія для комплексів з I^- -іоном буде виражена набагато сильніше, ніж для комплексів з Cl^- -іоном.

Концентрації вільних галогенів, що утворюються в розчинах галогенідних комплексів згідно з реакціями



Таблиця 4.5

**Редокс-потенціали ($E_{1/2}$) для розчинених і закріплених на носіях
комплексів $M(\text{salen})$, $M = \text{Co}, \text{Mn}$**

Комплекс	Розчинник	$E_{1/2}$, В(НКЕ)	Література
Co(II)(salen)	ДМСО + 0,1 М Bu_4NBF_4	-0.020	[Bedioui F., 1995]
$\text{Co(II)(salen)}/\text{цеоліт Y}$		-0.800	
$\text{Co(II)(salen)}/\text{хітозан (CS)}$	0,1 М KCl	+0.026	[Hu D. D., Shi Q. Z., Tang Z. X., Fang Y., Kennedy J. F., 2001]
Co(II)(salen)	ДМСО	-0,090	[Cameron J. H., Turner S. C., 1992]
	ДМСО + пірідин	-0,360	
Mn(III)(salen)	$\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$	-0,200	[Bedioui F., 1995]
$\text{Mn(II)(salen)}/\text{цеоліт Y}$		-0,200	
$(\text{salen})\text{Mn(III)-Cl}$	ДМСО або CH_3CN	-0.200	[Domenech A., et al., 2000]
$(\text{salen})\text{Mn(III)-Cl}/\text{цеоліт Y}$	0,15 М NaClO_4	-0.250	

можна розрахувати за допомогою рівняння Нернста. Для цього треба знати величини нормальних потенціалів відповідних комплексів і величини нормальних потенціалів вільних галогенів. Згідно з розрахунками О. А. Грінберга (1971), p_{Cl_2} (парціальний тиск хлору) у системі



складає 10^{-20} атм. Рівноважні парціальні тиски Br_2 і I_2 становлять $10^{-14,7}$ і 10^{-5} атм, відповідно.

Внутрішньосферні редокс-процеси характерні не тільки для сполук металів платинової групи. Я. Д. Фрідман досліджував термодинамічну стійкість комплексних сполук і встановив, що розпад сполуки викликає частинка, яка має необхідний внутрішньосферний окисно-відновний потенціал. Внутрішньосферні потенціали φ' , що характеризують окисно-відновну здатність центрального атома і лігандів, можуть бути визначені, наприклад, для хлоридних комплексів за наступним рівнянням:

$$\varphi'_{\text{Cu}^{II,0}} = 0,34 - 0,15 \lg \beta_{\text{Cl}},$$

$$\varphi'_{\text{Cl}} = 1,36 + 0,029 \lg \beta_{\text{Cl}},$$

де β_{Cl} – константа утворення хлоридів купруму.

На підставі численних даних зроблено висновок, що координаційні сполуки стійкі, якщо φ'_X (внутрішньосферний потенціал ліганду X) більш позитивний, ніж φ'_{Me} (внутрішньосферний потенціал металу). Редокс-розпади комплексів мають місце, якщо φ'_X менше деякого критичного значення для даного типу сполук.

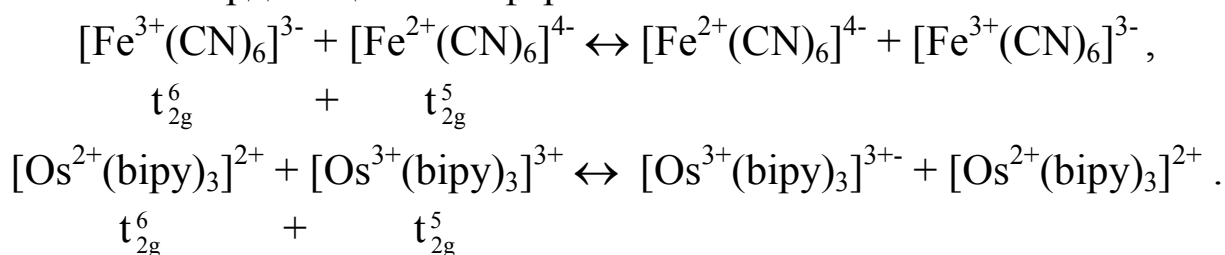
4.2. Механізми переносу електрона в редокс-реакціях

Як правило розглядають два типи процесів окиснення-відновлення: реакції у зовнішній сфері та реакції у внутрішній сфері. У першому випадку перенос електрона між окисником і відновником відбувається без значної взаємодії між ними та без зміни їх координаційних оболонок (сфер). У другому випадку необхідно, щоб окисник і відновник були міцно зв'язані між собою за допомогою

ліганду, який є спільним для координаційних сфер окисника і відновника та виконує роль містка для переносу електрона між ними.

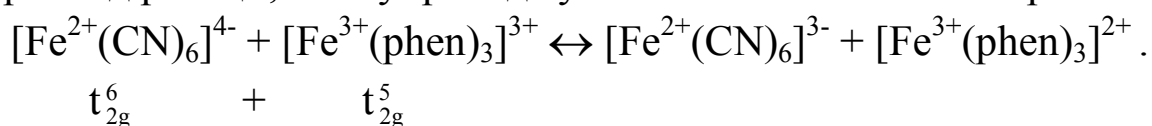
4.2.1. Зовнішньосферний механізм переносу електрона

Найпростішими прикладами редокс-реакцій, в яких перенос електрона відбувається в зовнішній сфері (за зовнішньосферним механізмом), є такі реакції, що мають місце між двома комплексами з однаковими центральними атомами у різних ступенях окиснення та ідентичною координаційною сферою:



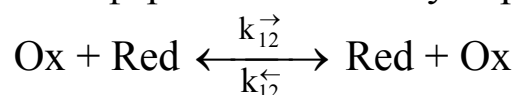
Для наведених реакцій $\Delta G^0 = 0$, оскільки концентрації реагуючих речовин не змінюються; обмін лігандами відбувається значно повільніше, ніж перенос електрона (інертні комплекси).

Приклад реакції, яка супроводжується зміною вільної енергії:



Більшість таких реакцій не потребує додаткових витрат енергії (екзотермічні реакції) та не супроводжується зміною орієнтації спіну електрона; між окисником і відновником немає реального зв'язку, який сприяє вирівнюванню їх енергій. Мова може іти тільки про незначне перекривання орбіталей.

У випадку зовнішньосферного механізму переносу електрона



перша координаційна сфера реагентів залишається незмінною. Тому швидкість таких реакцій можна оцінити, враховуючи тільки енергетичні параметри реагентів.

4.2.2. Внутрішньосферний механізм переносу електрона

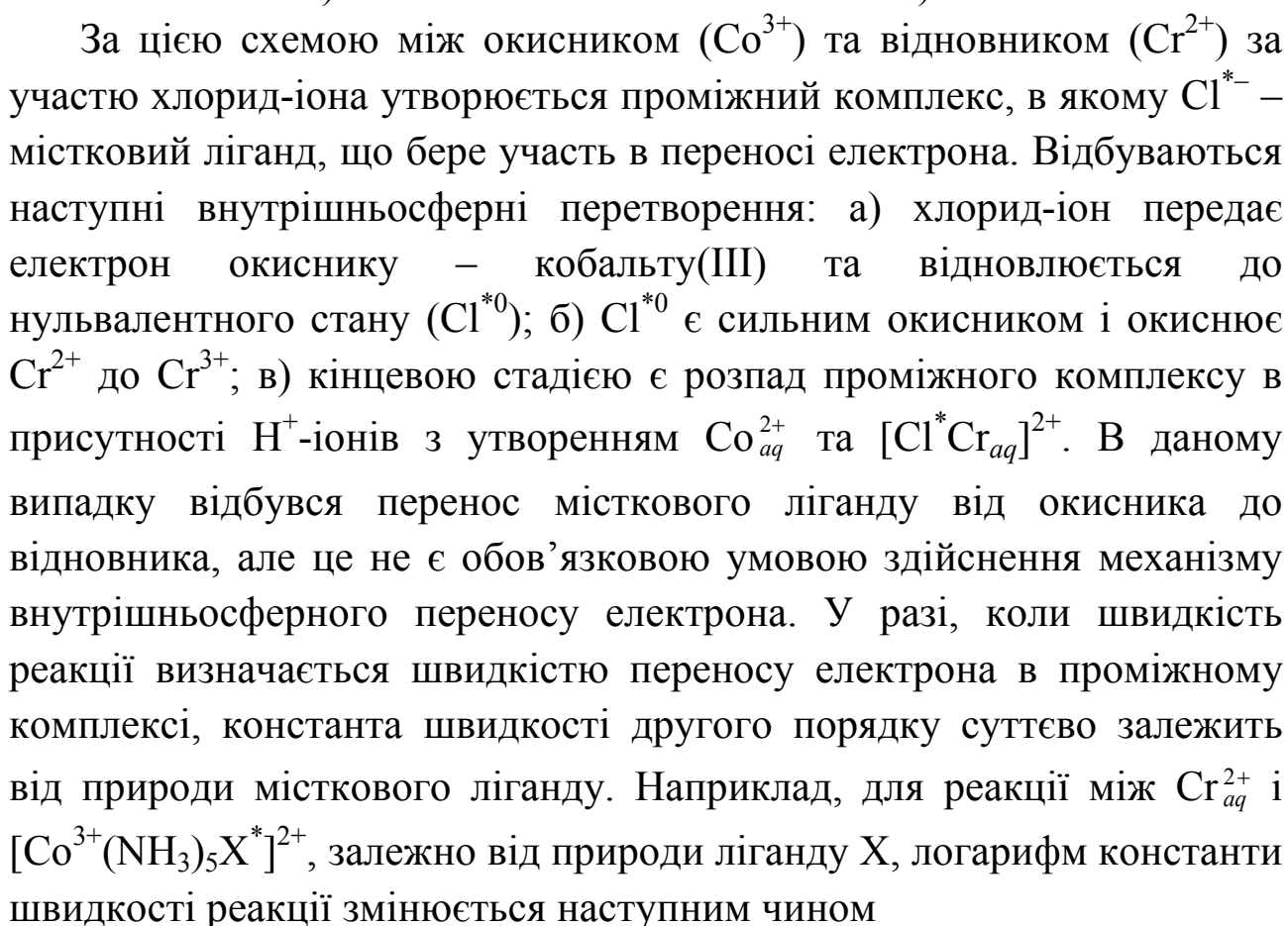
Внутрішньосферний механізм ґрунтується на гіпотезі Таубе, відповідно до якої ліганд утворює зв'язок між окисником і

$$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^*]^{2+} + [\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Co}_{aq}^{2+} + 5\text{NH}_4^+ + [\text{Cl}^*\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}.$$

інертний лабільний лабільний інертний

$$[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^*]^{2+} + \text{Cr}_{aq}^{2+} \leftrightarrow [(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{3+}\text{-Cl}^{*-}\text{-Cr}_{aq}^{2+}]^{4+},$$

↓↑ a)

84

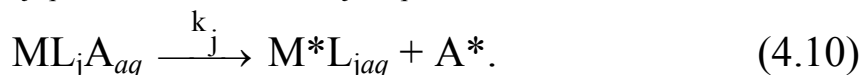
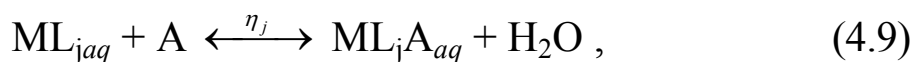
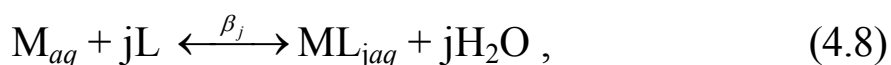
Видно, що константа k в ряду вказаних лігандів зростає майже на 10 порядків. Суттєвий вплив природи лігандів на реакційну (каталітичну) здатність металокомплексів з молекулами-відновниками (PH_3 , CO , SO_2) та окисниками (O_3 , O_2) встановлено нашими дослідженнями та показано в розділах 5-7 даного посібника.

4.3. Кореляції в металокомплексному каталізі

Для прогнозування реакційної здатності координаційних сполук використовують прості кореляційні рівняння, що зв'язують фізико-хімічні властивості та реакційну здатність реактантів. Для отримання цих рівнянь розглянемо основні стадії окисно-відновної реакції у водному розчині. Нехай у системі перебігає реакція



у ході якої окисно-відновне перетворення зазнають реактанти M і A . Аналіз багатьох даних з кінетики реакції (4.7) показав, що істотну роль у ній відіграють ліганди. Основні стадії процесу запишуться наступним чином:



Згідно із цим механізмом, на стадії (4.8) відбувається формування комплексу ML_{jaq} , який потім реагує з реактантом A . Процес лімітується перетворенням проміжного інтермедиату ML_jA_{aq} у продукти реакції. Якщо припустити, що константа k_j залежить від числа лігандів j у внутрішній сфері проміжного комплексу ML_jA_{aq} , то ефективна константа швидкості $k_{\text{еф}}$ буде визначатися рівнянням

$$k_{\text{еф}} = \frac{W}{C_A C_M} = \frac{\sum_{j=0}^n k_j \eta_j \beta_j [\text{L}]^j}{\sum_{j=0}^n \beta_j [\text{L}]^j}, \quad (4.11)$$

згідно з яким ефективна константа швидкості $k_{\text{еф}}$ є складною функцією ряду змінних k_j , β_j , η_j та $[\text{L}]$. Необхідно відзначити, що константа швидкості лімітуючої стадії k_j залежить як від числа, так і

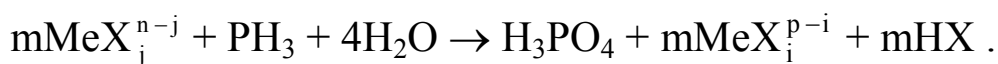
від природи лігандів у внутрішній сфері. Можна виділити такі процеси, для яких k_j більш різко змінюється внаслідок варіювання числа лігандів j , ніж внаслідок заміни ліганду (при $j = \text{const}$ можна прийняти, що k_j не залежить від природи L). За такої умови отримано два кореляційні рівняння. 1) Якщо аквакомплекс $[MA_{aq}]$ набагато активніші, ніж комплекси складу $[ML_jA]$, то логарифм ефективної константи швидкості є лінійною функцією закомплексованості

$$\lg k_{\text{еф}} = \lg k_0 - \lg \Phi. \quad (4.12)$$

2) Якщо комплексна сполука $[ML_1]$ активніша, ніж аквакомплекс і насичені лігандами L комплекси $[ML_n]$, то логарифм ефективної константи швидкості є лінійною функцією логарифма величини послідовної константи стійкості (α_n):

$$\lg k_{\text{еф}} = \lg k_j - \lg \alpha_n - \lg [L]. \quad (4.13)$$

Однак частіше зустрічаються випадки, коли константа швидкості k_j при постійному числі лігандів в координаційній сфері суттєво змінюється внаслідок заміни ліганду. У табл. 4.5 наведені константи швидкості відновлення деяких комплексних сполук фосфіном, яке перебігає за реакцією



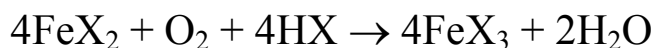
Таблиця 4.5

**Константи швидкості відновлення
деяких комплексних сполук фосфіном**

Ліганд	$\lg k_{\text{еф}}$			
	CuX_j^{2-j}	FeX_j^{3-j}	AuX_j^{3-j}	PtX_j^{4-j}
Γ	7,1	6,0	5,9	6,3
CNS^-	2,8	2,3	9,0	5,0
Br^-	1,2	0,04	4,9	3,0
Cl^-	-1,0	-4,0	3,0	2,0

Згідно з цими даними, константа швидкості відновлення іонів купруму(II), ферума(III), золота(III) і платини(IV) фосфіном у присутності йодид-іонів на вісім, десять, три та чотири порядки,

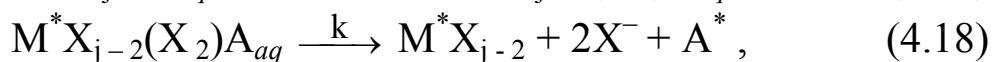
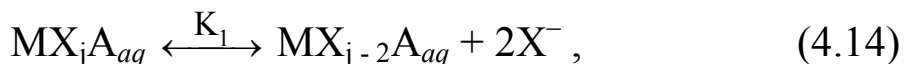
відповідно, вище, ніж у присутності хлорид-іонів. Константа швидкості окиснення комплексів ферума(II) киснем



також суттєво залежить від природи лігандів, про що свідчать наведені нижче дані.

X^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-
$\lg k_{\text{сф}}$	0,2	-0,5	-1,0

Для того, щоб пояснити причину такого сильного впливу природи лігандів на реакційну здатність координаційних сполук в окисно-відновних реакціях, було зроблене припущення про те, що лімітуюча стадія не є елементарною, а складається з наступних більш простих реакцій:



які вказують на дисоціацію комплексу (4.14), окиснення ліганду (4.15), відновлення центрального атома (4.16), утворення проміжного комплексу між окисненим лігандом і відновленим центральним атомом (4.17).

Таким чином, ліганд є безпосереднім учасником редокс-перетворення; з урахуванням стадій (4.14)-(4.18), знаходимо, що константа швидкості k_j буде функцією рівноважної концентрації окисненого ліганду, тобто

$$k_j = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot k[\text{X}_2] = k_0[\text{X}_2] \quad (4.19)$$

або

$$\lg k_j = \lg k_0 + \lg [\text{X}_2]. \quad (4.20)$$

Для знаходження рівноважної концентрації $[\text{X}_2]$ була використана ідея О. А. Грінберга про те, що окисно-відновні потенціали для редокс-системи, у якій спостерігається зворотна взаємодія, мають однакові значення, тобто виконується умова:

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{MeL}_j \text{X}_i^{m-j-i}]}{[\text{MeL}_j \text{X}_i^{n-j-i}]} = \varphi_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Me}^{m+}}{\text{Me}^{n+}} = \varphi_3^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{X}_2]}{[\text{X}^-]^2}. \quad (4.21)$$

Рівноважні концентрації окисненої та відновленої форм металу знайдемо з урахуванням констант стійкості комплексів. Тоді отримуємо

$$[\text{X}_2] = v^{-1}(\varphi_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}^{n+}}^0 - \varphi_{\text{X}}^0 - v \lg \frac{\alpha_{\text{X}}}{\alpha'_{\text{X}}}), \quad (4.22)$$

де α_{X} , α'_{X} – константи стійкості комплексів, утворених лігандом X з окисненою та відновленою формами іонів металу; $v = \frac{RT}{nF}$.

Шляхом розв'язання рівнянь (4.21) і (4.22) отримуємо кореляційне рівняння Сокольського-Дорфмана [Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., 1972]:

$$\lg k_j = \lg k_0 + v^{-1}(\varphi_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}^{n+}}^0 - \varphi_{\text{X}_2/2\text{X}^-}^0 - v \lg \frac{\alpha_{\text{X}}}{\alpha'_{\text{X}}}). \quad (4.23)$$

Це рівняння є спрощеним, оскільки не враховує константи стійкості відповідних форм металу з іншими лігандами L та із субстратом (η_j , η'_j). Але, навіть в такому вигляді, рівняння (4.23) досить добре прогнозує вплив природи центрального атома та лігандів на реакційну здатність комплексів з відновниками, наприклад, PH_3 , CO , SO_2 . Відповідно до рівняння (4.23) константа швидкості відновлення комплексної сполуки (її реакційна здатність) буде тим більше, чим менше потенціал пари $\text{X}_2/2\text{X}^-$ та співвідношення констант стійкості комплексів, утворених містковим лігандом з окисненою та відновленою формами центрального атома.

У разі взаємодії з акцепторами електронів (O_3 , O_2 та ін.) вплив природи лігандів можна передбачити за допомогою рівняння:

$$\lg k_j = \lg k_0 + v^{-1}(-\varphi_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}^{n+}}^0 - \varphi_{\text{X}}^0 - v \lg \frac{\alpha_{\text{X}}}{\alpha'_{\text{X}}}). \quad (4.24)$$

Згідно з рівнянням (4.24), реакційна здатність комплексів у реакціях з акцепторами електронів залежить від окисно-відновного потенціалу центрального атома і ліганду ($\varphi_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}^{n+}}^0$ і φ_{X}^0), а також

констант стійкості комплексів, утворених центральним атомом в окисненому (α_X) і відновленому (α'_X) стані. При цьому, чим більше окисно-відновний потенціал ліганду ϕ_X^0 і чим більш міцні комплекси утворює ліганд із окисненою формою центрального атома, тим більшу активність він виявляє в реакціях комплексів з акцептором електронів.

Контрольні питання до розділу 4

1. Які чинники впливають на редокс-потенціал комплексних сполук?
2. Як запишеться рівняння Нернста для редокс-системи з урахуванням реакцій комплексоутворення в ній?
3. За яких умов редокс-потенціал комплексної сполуки зростає/зменшується при варіюванні концентрації ліганду?
4. Як залежить редокс-потенціал комплексної сполуки від співвідношення констант стійкості комплексів, утворених лігандом з окисненою та відновленою формами центрального атому?
5. Чому у водних розчинах аквакомплекси Co(III) та Mn(III) не існують? Як стабілізувати ці степені окиснення кобальту та мангану?
6. Назвіть чинники, що впливають на редокс-властивості комплексів 3d-металів з основами Шиффа.
7. Чому деякі комплексні сполуки зазнають внутрішньосферні редокс-перетворення? За яких умов такі перетворення можливі?
8. Чим визначаються внутрішньосферні потенціали центрального атому та ліганду? Умова редокс-розпаду комплексів.
9. Чим відрізняються зовнішньо- та внутрішньосферні механізми переносу електрона в окисно-відновних реакціях?
10. Поясніть механізм дії місткового ліганду в переносі електрона між окисником та відновником.

11. Чи впливає природа місткового ліганду на швидкість редокс-реакції, яка перебігає за внутрішньосферним механізмом переносу електрона?
12. За допомогою кореляційних рівнянь Сокольського-Дорфмана проаналізуйте вплив природи місткового ліганду на константу швидкості редокс-реакції.

5. МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ФОСФІНУ

5.1. Загальні відомості про джерела забруднення повітря фосфіном

Фосфін (PH_3) при температурі $25\text{ }^\circ\text{C}$ і нормальному тиску – безбарвний газ, що погано розчиняється у воді та органічних розчинниках, не має запаху, принаймні, до концентрації 282 мг/м^3 (200 ppm): характерний "часниковий" запах або запах гнилої риби йому надають домішки дифосфіну (P_2H_4) при концентрації $2\div 4\text{ мг/м}^3$ і похідних фосфіну – $0,14\div 7\text{ мг/м}^3$.

Згідно з діючими в Україні санітарно-хімічними нормами фосфін належить до токсичних речовин 1 класу небезпеки: його гранично допустима концентрація в повітрі робочої зони ($\text{ГПК}_{\text{р.з.}}$), гранично допустимі максимальна разова ($\text{ГПК}_{\text{м.р.}}$) і середньодобова ($\text{ГПК}_{\text{с.д.}}$) концентрації в повітрі населених місць становлять $0,1$; $0,01$ і $0,001\text{ мг/м}^3$, відповідно; багатогодинна дія на людину при концентрації 10 мг/м^3 може привести до летального результату. У США, Австралії, Бельгії, Нідерландах, Швеції менш жорстке законодавство – $\text{ГПК}_{\text{р.з.}} = 0,42\text{ мг/м}^3$ (0,3 ppm), допускається дія фосфіну впродовж 15 хв. при концентрації $1,4\text{ мг/м}^3$ (1 ppm).

Як випливає з табл. 5.1, джерелами виділення фосфіну в атмосферу є підприємства, де фосфін утворюється (І група) і використовується як реагент (ІІ група) на різних технологічних стадіях виробництва, а також природні процеси, що супроводжуються метаболізмом різних сполук фосфору (ІІІ група); практично у всіх випадках разом з фосфіном виділяються також інші токсичні гази, так що з урахуванням синергетичного ефекту дії токсикантів фактична гранично допустима концентрація фосфіну у реальних умовах повинна бути значно менше, ніж нормована.

**Класифікація джерел виділення фосфіну
і якісний склад відходячих газів**

Джерела виділення	Якісний склад відходячих газів
I група	
Електротермічне виробництво білого фосфору	PH_3 , P_4 , P_2O_5 , HF , SiF_4 , CO , H_2S , SO_2
Переробка фосфору	PH_3 , P_4 , P_2O_5 , пари H_3PO_4
Суперфосфатне виробництво	PH_3 , HF , SiF_4 , SO_2 , пари H_2SO_4
Кольорова металургія	PH_3 , CO , H_2S , SO_2 , пари H_2SO_4
Виробництво гідролізного ацетилену та його переробка	PH_3 , H_2S , AsH_3 , NH_3
Зварювальне виробництво (зварювання та різка металів із застосуванням ацетилену)	PH_3 , H_2S
II група	
Напівпровідникова промисловість	PH_3 , H_2S , H_2Se , H_2Te , AsH_3 , SiH_4 , B_2H_6
Органічний синтез	PH_3 , пари органічних розчинників
Агропромисловий комплекс (фумігація зерна)	PH_3
III група	
Процеси, що супроводжуються метаболізмом сполук фосфору	PH_3 , CH_4 , H_2S , SO_2 , NH_3

5.2 Фізико-хімічні властивості фосфіну

Опису фізико-хімічних властивостей фосфіну присвячені розділи у ряді монографій [Корбридж Д., 1982; Ракитская Т. Л., Эннан А. А., 2002, 2012].

У табл. 5.2 узагальнені найбільш важливі фізико-хімічні характеристики фосфіну, необхідні для обґрунтування способів його знешкодження.

Таблиця 5.2

Фізико-хімічні характеристики молекули PH_3

Властивості	Значення
<i>Фізичні властивості</i>	
Молекулярна маса, г/моль	33,97
Температура кипіння, К	185,2
Температура запалення, К	423
Густина, г/см ³	1,529
Розчинність (H_2O), л/л при 290 К	0,26
<i>Параметри хімічного зв'язку</i>	
Довжина зв'язку, Å	1,42
Кут зв'язку, $\angle\text{HPH}$, град.	93,3
Енергія зв'язку, кДж/моль	321,86
Силовa стала, Мдін/ Å	3,2
Енергія іонізації, еВ	10,2
Полярність, Дебай	0,58
Симетрія молекули	C_{3v}
Характеристичні частоти, cm^{-1}	$\nu_{\text{сим}} = 2322,9$ $\nu_{\text{ас}} = 990$ $\nu_{\text{сим. деформ.}} = 2328$ $\nu_{\text{ас. деформ.}} = 1121$
Електронна конфігурація молекули	$[(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(1e)^4(4a_1)^2(2e)^4(5a_1)^2]$
Кислотність, pK_a $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PH}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$	29,0
Основність, pK_b $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PH}_4^+ + \text{OH}^-$	~26
Редокс-потенціал переходів, В	
а) PH_3/P	0,06
б) $\text{P}/\text{H}_3\text{PO}_4$	-0,41
в) $\text{PH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$	-0,24

З урахуванням електронної конфігурації, молекула фосфіну характеризується σ -донорними та π -акцепторними властивостями,

тому при комплексоутворенні здатна формувати σ -донорно-акцепторний зв'язок за рахунок неподіленої пари електронів на $5a_1$ -орбіталі та вільної орбіталі центрального атома, а також π -дативний зв'язок у результаті переносу електронної густини з p - або d -орбіталей центрального атома на вільну $3d$ -орбіталь атома фосфору.

Фосфінові комплекси тільки з σ -донорним зв'язком описані для гідриду бору ($\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$) і галогенідів бору ($\text{BX}_3 \cdot \text{PH}_3$, де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Метали (та іони металів) утворюють із фосфіном істинні та різнолігандні комплекси, у яких реалізується як σ -донорний, так і π -дативний зв'язок. Останній здійснюється за $d\pi$ - $rp\pi$ - або $d\pi$ - $d\pi$ -типом. Так, галогеніди Sn(IV) , Al(III) , Ti(IV) утворюють комплекси складу $\text{MX}_n \cdot (\text{PH}_3)_m$ і для π -зв'язку надають p^6 -електрони, галогеніди Ag(I) , Au(I) , Cu(I) , Hg(II) – d^{10} -електрони. Про характер зв'язку в комплексах і внесок σ -, π -взаємодії судять, виходячи зі зміни частоти валентних коливань P-H -зв'язку порівняно з вільною молекулою. Більш докладна інформація наведена в монографії [Ракитская Т. Л., Эннан А. А., 2012].

Під час каталітичного окиснення фосфін утворює проміжні комплекси складу $\text{MX}_j(\text{PH}_3)(\text{H}_2\text{O})_i^{n-j}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Fe(III)}$). У результаті переносу електронного заряду у фрагменті $\text{X} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{PH}_3$ підвищується енергія молекули фосфіну, що призводить до її дестабілізації та зростання реакційної здатності. На розподіл електронної густини у фосфіновому комплексі суттєво впливають природа і число лігандів X .

Виходячи з уявлень Бренстеда, молекула фосфіну як воденьвмісна сполука здатна залежно від умов середовища виявляти дуже слабкі властивості кислоти (відщеплює протон) або основи (приєднує протон) (табл. 5.2). Кислотна дисоціація молекули фосфіну підсилюється внаслідок її координації іонами металів.

Фосфін – досить сильний відновник, тому для нього термодинамічно можливі реакції з усіма окисниками, потенціал яких вище зазначених у табл. 5.2. При розробці методів очистки газів

можуть бути взяті до уваги як кислотно-основні, так і відновні властивості фосфіну. Однак практичне значення мають методи, засновані на окисненні фосфіну до фосфорної кислоти. За класифікацією К. Б. Яцимирського фосфін належить до р-реагентів, що виявляють незначну реакційну здатність, тому навіть сильні акцептори електронів за нормальних умов окиснюють фосфін тільки у присутності каталізаторів.

5.3. Кінетичні особливості реакцій рідиннофазного окиснення фосфіну

Незважаючи на те, що фосфін належить до сильних відновників, усі реакції з окисниками за умови температури 25 °С та нормального тиску здійснюються в присутності каталізаторів. Перелік найкращих з них – біфункціональних протонно-лігандних і протонно-металокомплексних каталізаторів – наведений у табл. 5.3.

Для дослідження реакцій окиснення фосфіну застосовуються кінетичний і потенціометричний методи. За допомогою кінетичного методу встановлюються закономірності перебігу процесу у часі, порядки реакції щодо компонентів, вміст яких варіюється, термодинамічні та кінетичні константи елементарних стадій.

Потенціометричний метод дозволяє судити про природу і потенціал пари, що його утворює, а отже, про стан каталізатора в ході досліджу.

Кінетика реакцій окиснення фосфіну за участю протонно-лігандних і протонно-металокомплексних каталізаторів обумовлена природою окисника і його відновленої форми. Типовими є наступні випадки.

1. *Молекули фосфіну не активуються продуктом відновлення окисника.* Порядок подібних реакцій щодо окисника, як правило, близький до першого, швидкість реакції зменшується у ході витрати окисника.

Таблиця 5.3

**Протонно-лігандні та протонно-металокомплексні каталізатори
окиснення фосфіну**

Окисник	Продукт відновлення	Редокс-потенціал, ф, В	Каталізатор
Cu(II)	Cu(I)	0,15	H_3O^+ , CuX_2^- , HgX_2
Fe(III)	Fe(II)	0,77	H_3O^+ , CuX_2^- - HgX_2 , I^-
Pt(IV)	Pt(II)	0,72	H_3O^+ , PtX_2 , X^-
Ce(IV)	Ce(III)	1,40	H_3O^+ , HgX_2 - CuX_2 , AgNO_3 , X^-
Au(III)	Au(I)	1,41	H_3O^+ , AuX , X^-
HNO_3	NO	0,96	H_3O^+ , CuX_2 - HgCl_2 , AgNO_3 , X^-
HNO_2	NO	0,95	H_3O^+ , CuX_2 - HgCl_2 , AgNO_3 , X^-
IO^-	I^-	0,99	H_3O^+ , I^- , Br^-
BrO^-	Br^-	1,34	H_3O^+ , I^- , Br^-
ClO^-	Cl^-	1,50	H_3O^+ , I^- , Br^- , Cl^-
IO_3^-	I^-	1,08	H_3O^+ , I^- , Br^- , W(VI), Mo(VI), V(V)
BrO_3^-	Br^-	1,44	H_3O^+ , I^- , Br^- , W(VI)
ClO_3^-	Cl^-	1,45	H_3O^+ , I^- , Cl^- , Os(VIII), V(V)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,47	H_3O^+ , I^- , Br^- , Cl^- , FeX_3 , CuX_2
H_2O_2	H_2O	1,77	H_3O^+ , I^- , Br^- , Cl^- , FeX_3 , CuX_2
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,00	H_3O^+ , I^- , Br^- , FeX_3 , CuX_2 , AgNO_3
O_2	H_2O	1,20	H_3O^+ , FeX_3 - FeX_2 , CuX_2 - CuX_2^- , CuX_2 - CuX_2^- - HgX_2

Примітка: X – Cl^- , Br^- .

Прикладом може служити реакція окиснення фосфіну хлоридними комплексами феруму(III), каталізаторами якої є іони H_3O^+ і I^- :



Як впливає з рис. 5.1, швидкість реакції (W) і редокс-потенціал (ф, В) каталітичної системи зменшуються зі збільшенням кількості окисненого фосфіну (Q, моль/л).

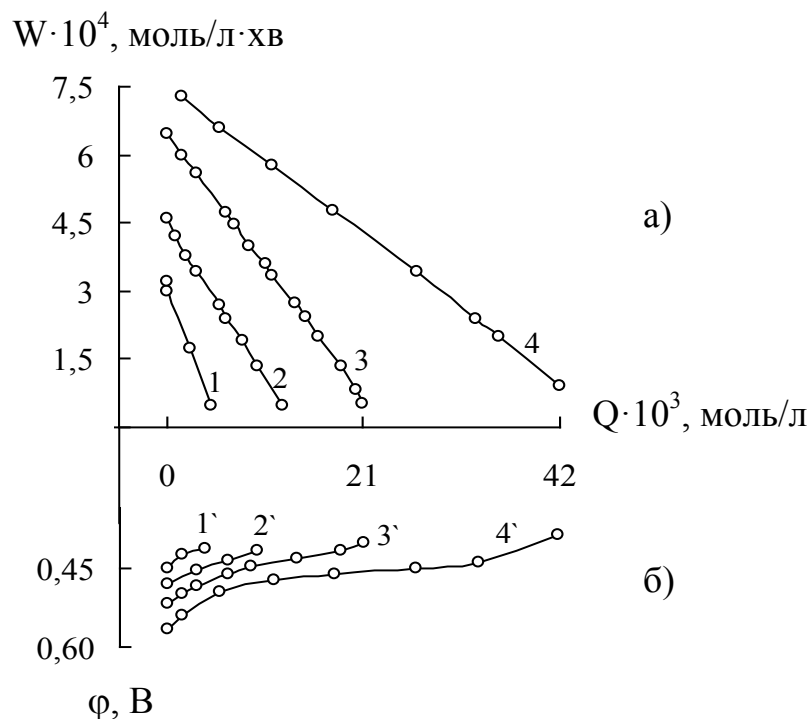


Рис. 5.1. Конверсійні (а) та потенціометричні (б) криві відновлення феруму(III) фосфіном у системі $\text{FeCl}_3\text{--HCl--NaI--H}_2\text{O}$ при різних $C_{\text{Fe(III)}} \cdot 10^2$, моль/л: 1, 1' – 1,9; 2, 2' – 4,8; 3, 3' – 9,5; 4, 4' – 19,0 ($C_{\text{NaI}} = 3,8 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{HCl}} = 8,2$ моль/л; $C_{\text{PH}_3} = 0,12$ об. %; $t = 25$ °C)

Це свідчить про відновлення феруму(III), а також про те, що продукт реакції – ферум(II) – не впливає на її кінетику.

2. Молекули фосфіну активуються продуктом відновлення окисника (автокаталітичне окиснення). Прикладом подібної реакції є окиснення фосфіну хлоридними комплексами купруму(II):



Як впливає з рис. 5.2, у випадку системи $\text{CuCl}_2\text{--CuCl--HCl--H}_2\text{O}$ швидкість реакції та редокс-потенціал пари Cu(II)/Cu(I) змінюються зі збільшенням кількості окисненого фосфіну.

Незалежно від концентрації соляної кислоти, швидкість реакції спочатку зростає; коли концентрації Cu(II) і Cu(I) стають однаковими досягається максимум; при $C_{\text{Cu(II)}} < C_{\text{Cu(I)}}$ швидкість реакції зменшується. Редокс-потенціал різко убиває при $C_{\text{Cu(II)}} \rightarrow 0$. Форми кінетичних і потенціометричних кривих вказують на те, що утворюється продукт реакції, який прискорює даний процес.

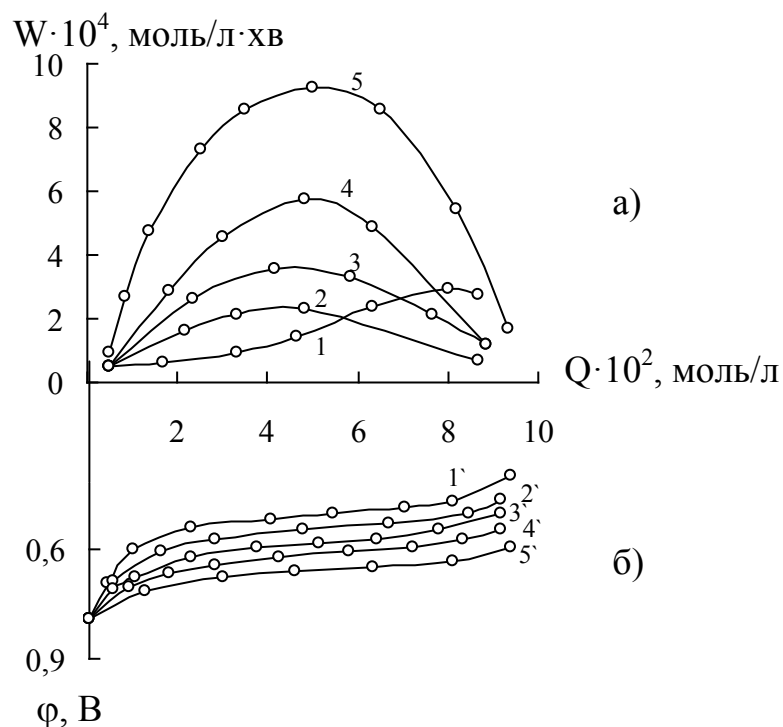
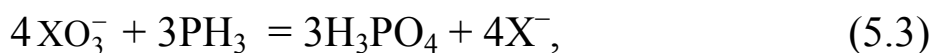


Рис. 5.2. Конверсійні (а) та потенціометричні (б) криві відновлення купруму(II) фосфіном у системі $\text{CuCl}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$ при різних C_{HCl} , моль/л: 1, 1' – 2,3; 2, 2' – 4,5; 3, 3' – 5,4; 4, 4' – 6,0; 5, 5' – 8,0 ($C_{\text{CuCl}_2} = 0,94$ моль/л; $C_{\text{PH}_3} = 0,12$ об. %; $t = 25^\circ\text{C}$)

Очевидно, купрум(I), внаслідок утворення комплексів типу $\text{CuCl}(\text{PH}_3)_x$, де $x = 1, 2$, активує молекули фосфіну.

3. Здійсненню реакції передують індукційний період. Такий механізм реакцій окиснення фосфіну спостерігається в тих випадках, коли використовуються хлорат-, бромат-, іодат-іони (XO_3^-), а також періодат-іон (IO_4^-)



Як приклад, на рис. 5.3 наведені дані щодо зміни швидкості реакції (5.3) та редокс-потенціалу із збільшенням C_{I^-} в системі $\text{NaIO}_3\text{--NaI--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Як впливає з рис. 5.3, на початку індукційного періоду швидкість реакції мінімальна і редокс-потенціал системи збільшується незначно, а наприкінці швидкість реакції та потенціал

системи різко зростають, досягаючи максимальних значень; з убуванням швидкості реакції різко зменшується й потенціал системи.

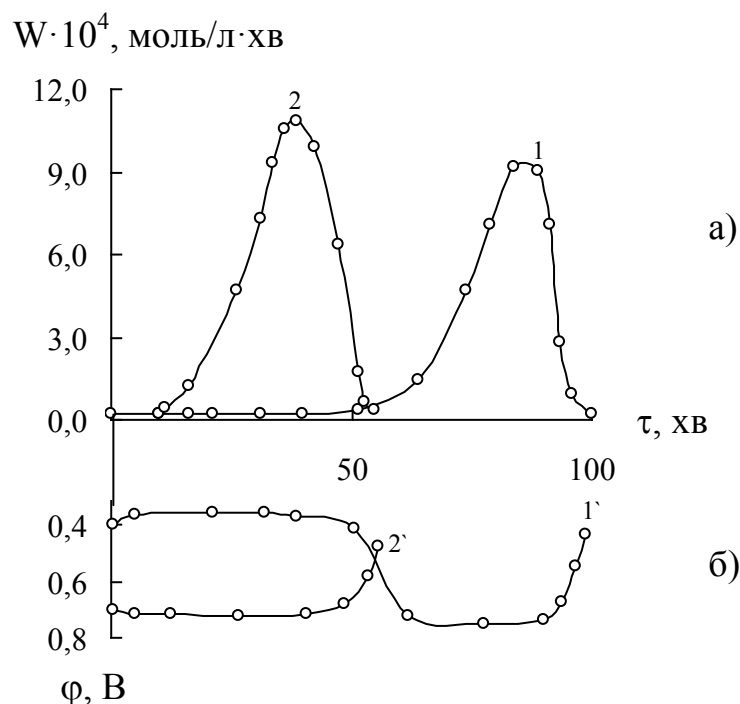


Рис. 5.3. Кінетичні (а) та потенціометричні (б) криві окиснення фосфіну йодом(V) у системі NaIO₃–NaI–HClO₄–H₂O при різних $C_{I^-} \cdot 10^4$, моль/л: 1, 1' – 0; 2, 2' – 4,0 ($C_{IO_3^-} = 3,2 \cdot 10^{-3}$; $C_{H_3O^+} = 9,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{PH_3} = 0,12$ об. %; $t = 25$ °C)

На початку індукційного періоду реакцій (5.3) і (5.4) накопичуються галогенід-іони (Cl⁻, Br⁻, I⁻) – каталізатори процесу. Як правило, тривалість індукційного періоду скорочується зі збільшенням концентрації іонів водню, галогенід-іонів і окисника (HO₃⁻, IO₄⁻). Наприклад, судячи з наведених на рис. 5.3 даних, зі збільшенням C_{I^-} до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л тривалість індукційного періоду зменшується від 60 до 10 хв.

4. Окиснення фосфіну киснем у стаціонарному режимі в присутності металокомплексних каталізаторів. У кисеньвмісному середовищі кінетика реакцій (5.1) і (5.2) змінюється. На конверсійних та потенціометричних кривих з'являються ділянки, де швидкість

реакції та редокс-потенціал каталітичної системи є сталими. Як приклад, на рис. 5.4 наведені дані щодо окиснення фосфіну киснем



у присутності каталізатора – хлоридних комплексів феруму(III, II) (система $\text{FeCl}_3\text{--FeCl}_2\text{--NaI--HCl--LiCl--H}_2\text{O}$) при різних C_{HCl} .

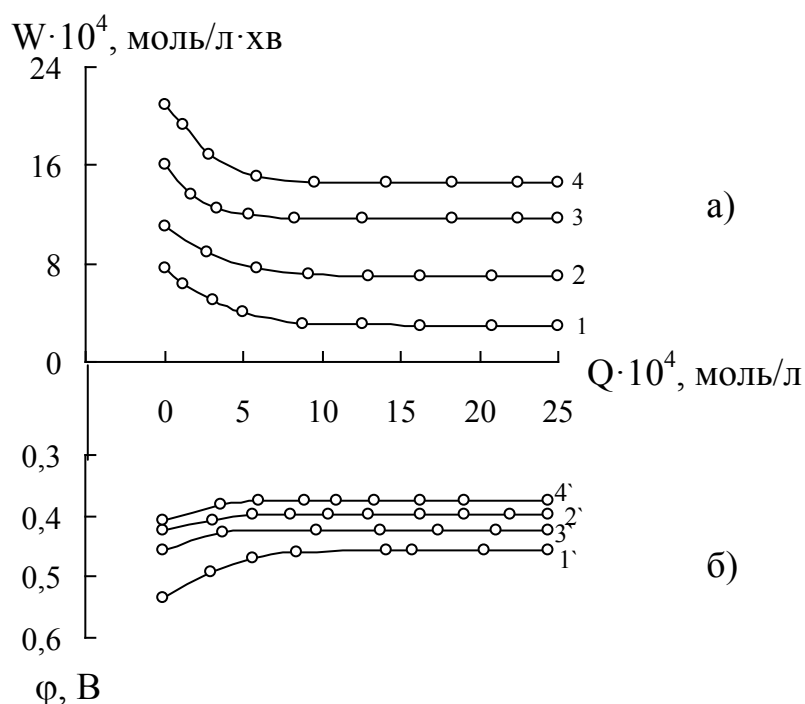
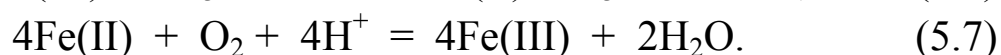
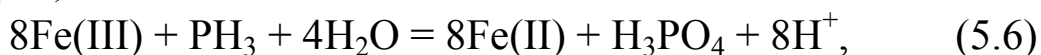


Рис. 5.4. Конверсійні (а) та потенціометричні (б) криві окиснення фосфіну киснем у системі $\text{FeCl}_3\text{--FeCl}_2\text{--NaI--HCl--LiCl--H}_2\text{O}$ при різних C_{HCl} , моль/л: 1, 1' – 1,2; 2, 2' – 4,7; 3, 3' – 7,0; 4, 4' – 8,3 ($C_{\text{Fe(III)}} = 0,95 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{NaI}} = 1,9 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{LiCl}} = 10,0$ моль/л; $C_{\text{PH}_3} = 0,012$; $C_{\text{O}_2} = 20$ об. %; $t = 25$ °C)

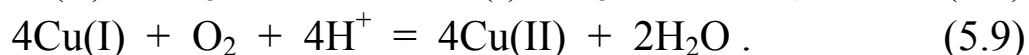
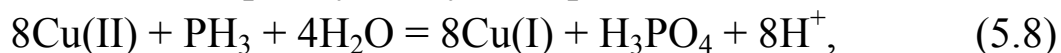
Реакцію (5.5) можна записати в дві стадії:



Судячи з наведених на рис. 5.4 даних, процес починається з відновлення феруму(III) фосфіном (при цьому зменшуються W і ϕ) і одночасного окиснення комплексів феруму(II) киснем за реакцією (5.7). Стаціонарний режим перебігу реакції (5.5) встановлюється, коли співвідношення концентрацій феруму(III) і феруму(II)

зберігається постійним. Швидкість реакції у стаціонарному режимі суттєво зростає зі збільшенням C_{HCl} , що можна пояснити однакоим механізмом дії іонів водню та хлорид-іонів на стадіях відновлення феруму(III) і окиснення феруму(II). У випадку, коли ліганди та іони водню по-різному впливають на перебіг реакцій (5.6) і (5.7), окиснення фосфіну киснем здійснюється в стаціонарному режимі при певному співвідношенні $C_L/C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ($L = \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{CH}_3\text{COO}^-$).

Більш складні кінетичні закономірності при здійсненні реакції (5.5) спостерігаються, коли використовуються галогенідні комплекси купруму(II, I): при взаємодії купруму(II) з фосфіном у результаті збільшення концентрації Cu(I) відбувається аутокаталітичне прискорення реакції (рис. 5.2). Каталітичне окиснення фосфіну відбувається внаслідок перебігу наступних реакцій:



Каталітична активність галогенідних комплексів купруму(II) залежить від природи галогенід-іону та зростає у ряді $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Незважаючи на те, що хлоридні комплекси виявляють меншу активність, ніж бромідні, а також змішані галогенідні комплекси, для очистки газів від фосфіну використовують переважно композиції на основі більш стабільних хлоридів купруму(II).

5.4. Механізми реакцій окиснення фосфіну

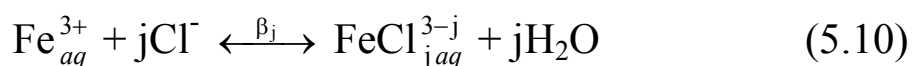
Координаційне оточення центрального атома можна змінювати шляхом варіювання активності лігандів і іонів водню. Зі збільшенням активності лігандів, як правило, зростає закомплексованість центрального атома. Роль іонів водню досить різноманітна: протонування O^{2-} -лігандів у кисеньвмісних сполуках XO_m^{n-2m} ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Se}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{V}, \text{As}, \text{N}$), OH -лігандів – у гідроксокомплексах Me(OH)_j^{n-j} ; кисеньвмісних ацидолігандів типу $\text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{As}^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, а також змінення активності води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$).

Детально про механізми дії іонів водню можна дізнатися в монографії [Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., 1975].

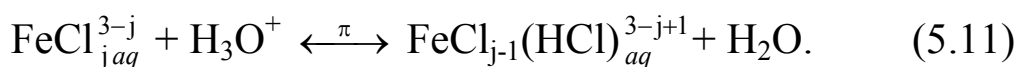
Далі наведені приклади протонно-лігандного каталізу реакцій окиснення фосфіну.

5.4.1. Окиснення фосфіну комплексами феруму(III)

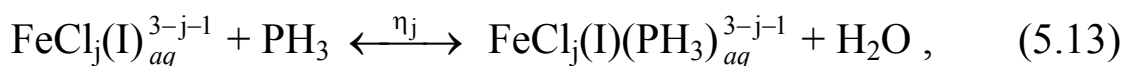
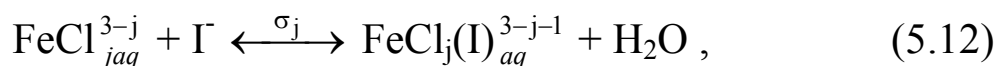
Хоча редокс-потенціал системи Fe(III)/Fe(II) досить високий ($\varphi^0 = 0,77$ В), окиснення фосфіну безпосередньо комплексами феруму(III) не відбувається. Для прискорення процесу застосовується протонно-лігандний каталізатор – H_3O^+ і Γ . Функції протонно-лігандного каталізатора з участю хлориду феруму(III) розподілені наступним чином: йодид-іон, як містковий ліганд в інтермедіаті, бере участь у переносі електрона від молекули фосфіну до центрального атома Fe(III); протони беруть участь у формуванні координаційної сфери шляхом зниження активності води, внаслідок чого рівновага



зсувається праворуч, а також шляхом протонування внутрішньосферних лігандів:



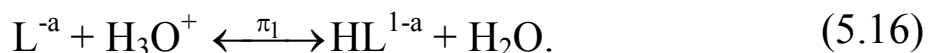
Встановлено, що зі збільшенням концентрації Cl^- , Γ і H_3O^+ -іонів, швидкість окиснення фосфіну зростає. При цьому найбільшу активність виявляють насичені відносно хлорид-іону комплекси феруму(III):



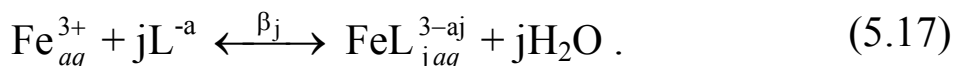
Судячи з рівнянь реакцій (5.12)-(5.15), іони водню не є безпосередніми учасниками процесу: їх вплив позначається лише на положенні рівноваги комплексоутворення (5.10). Зі збільшенням концентрації іонів водню (зменшенням активності води) частка

насичених за хлорид-іоном комплексів заліза(III) зростає. При високих значеннях $C_{H_3O^+}$ процес найбільш точно описується з урахуванням стадії внутрішньосферного протонування хлорид-іона (5.11).

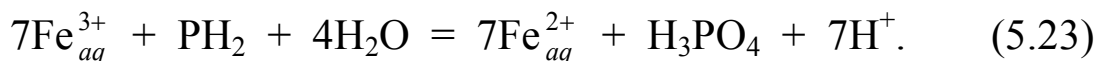
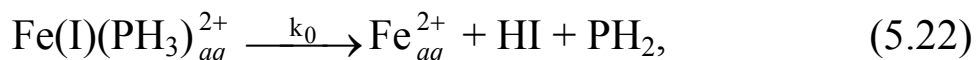
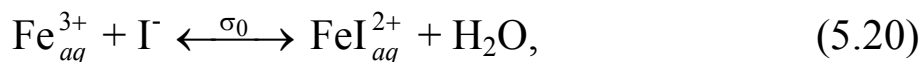
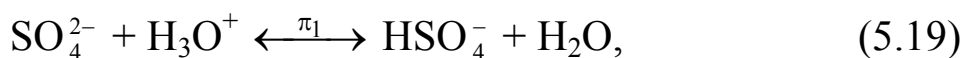
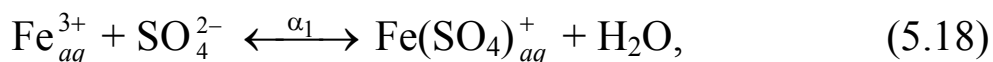
У випадку комплексів складу $FeL_{j\text{aq}}^{3-aj}$ ($L^{-a} = SO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$, Ac^-) зі збільшенням $C_{L^{-a}}$ швидкість реакції різко зменшується, а зі збільшенням $C_{H_3O^+}$ – зростає внаслідок протонування ліганду L^{-a} :



У результаті активність L^{-a} -ліганду зменшується і рівновага комплексоутворення зсувається ліворуч:



Під час окиснення фосфіну в присутності йодид-іонів сульфатними комплексами феруму(III) мають місце наступні стадії процесу:



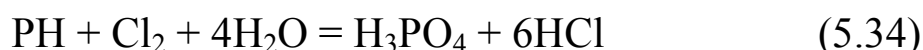
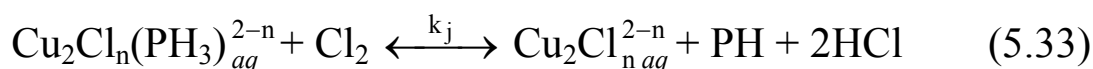
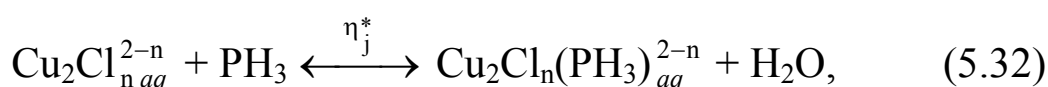
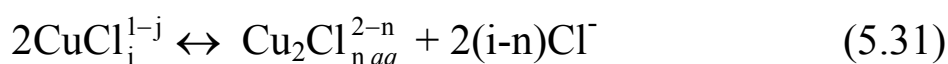
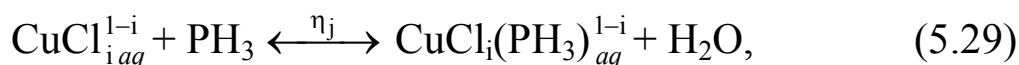
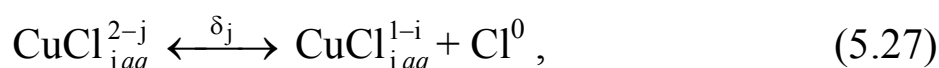
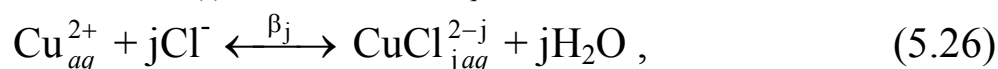
Утворення сульфатного комплексу $Fe(SO_4)_{aq}^+$ гальмує процес. Однак із уведенням іонів водню активність сульфат-іонів зменшується (5.19), що сприяє збільшенню частки аквакомплексів феруму(III) (5.18), які утворюють внаслідок взаємодії з йодид-іоном і молекулою фосфіну проміжний комплекс $Fe(I)(PH_3)_{aq}^{2+}$, редокс-розпад якого за стадією (5.22) лімітує швидкість окиснення фосфіну. З урахуванням стадії (5.22) і рівноважних реакцій (5.18)-(5.21) кінетичне рівняння процесу має наступний вигляд:

$$W = k_o \eta_o C_{\text{Fe(III)}} C_{\text{I}^-} C_{\text{PH}_3} \cdot \frac{\pi_1 a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{1 + \alpha_1 a_{\text{SO}_4^{2-}}} . \quad (5.24)$$

Як впливає з рівняння (5.24), швидкість окиснення фосфіну комплексами феруму(III) зростає зі збільшенням активності іонів водню і зменшенням активності SO_4^{2-} -іонів.

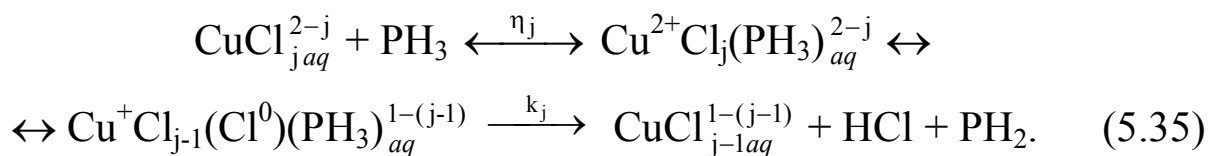
5.4.2. Окиснення фосфіну комплексами купруму(II)

Судячи з наведених на рис. 5.2 даних, окиснення фосфіну хлоридними комплексами купруму(II) – багатостадійний аутокаталітичний процес, під час здійснення якого, відповідно до уявлень Д. В. Сокольського і Я. А. Дорфмана, у ролі активатора молекул фосфіну виступає Cu(I) :

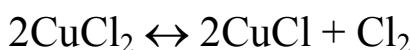


Утворення купруму(I) і Cl^0 відбувається в результаті редокс-розпаду хлоридного комплексу купруму(II) (5.27). Далі комплекс купруму(I) координує молекулу фосфіну; такий інтермедіат взаємодіє з молекулярним хлором (5.30). При високих концентраціях хлориду купруму(II) можливе утворення біядерного комплексу і реалізація іншого маршруту реакції (5.32)-(5.34).

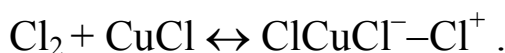
Пізніше запропонований механізм уточнювався. Зокрема, накопичення купруму(I) відбувається за наступними реакціями:



Окиснення фосфіну здійснюється за внутрішньосферним механізмом – хлорид-іон виконує роль містка для переносу електрона від молекули фосфіну до окисника – купруму(II). Можливо також утворення молекулярного хлору



і перебіг наступної реакції, що призводить до активації хлору,



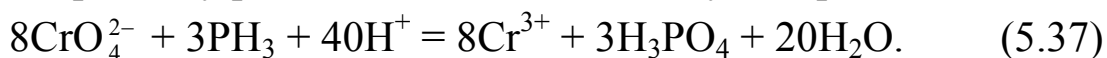
5.4.3. Окиснення фосфіну сполуками типу XO_m^{n-2m} ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Te}, \text{Se}, \text{N}$)

Характерна риса реакцій окиснення фосфіну кисеньвмісними сполуками XO_m^{n-2m} – збільшення їх швидкості зі зростанням концентрації іонів водню. У результаті протонування згаданих сполук

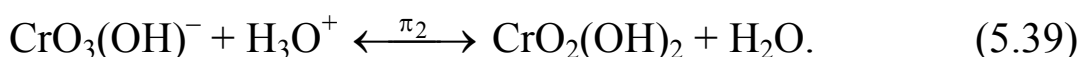
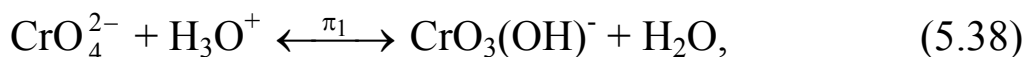


збільшується електрофільність центрального атома і здатність його до приєднання лігандів, що виконують роль каталізаторів, і реактантів, зокрема, фосфіну.

В якості прикладу розглянемо механізм наступної реакції:

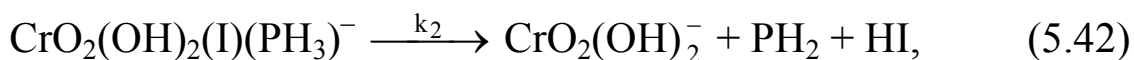
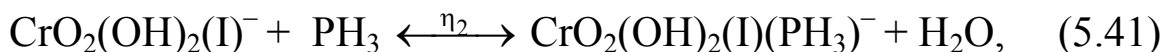


Встановлено, що у присутності йодид-іонів іони водню прискорюють цей процес внаслідок перебігу реакцій протонування:



Найбільшу реакційну здатність в реакції (5.37) виявляє сполука $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$:





Відповідно до реакції (5.41) йодид-іон у складі проміжної сполуки виконує роль містка для переносу електрона від молекули фосфіну до хрому(VI). Оскільки лімітуючою стадією є редокс-розпад інтермедіату $[\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{I})(\text{PH}_3)]^-$, рівняння для швидкості реакції (5.37) можна записати так:

$$W = k_2[\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{I})(\text{PH}_3)^-]$$

або

$$W = k_2\delta_2\eta_2[\text{I}^-][\text{PH}_3][\text{CrO}_2(\text{OH})_2]. \quad (5.44)$$

Рівноважну концентрацію протонованого комплексу $[\text{CrO}_2(\text{OH})_2]$ можна розрахувати, беручи до уваги реакцію (5.39). Тоді рівняння (5.44) набуває вигляду:

$$W = k_2\sigma_2\eta_2C_{\text{Cr(VI)}}C_{\text{I}}C_{\text{PH}_3}\frac{\pi_2a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}} + \pi_2a_{\text{H}_3\text{O}^+}}, \quad (5.45)$$

де k_2 – константа швидкості лімітуючої стадії; σ_2 , η_2 – константи рівноваг проміжних стадій; $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ – активність іонів водню; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активність води.

Як впливає з рівняння (5.45), швидкість реакції зростає зі збільшенням концентрації йодид-іона і $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, а також зменшенням активності води. При однаковому складі протонованого комплексу хрому(VI) константа швидкості реакції (5.37) різко зменшується в ряді галогенід-іонів $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, що відповідає кореляційному рівнянню Сокольського-Дорфмана (4.23).

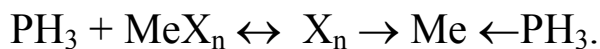
5.4.4. Окиснення фосфіну киснем

Взаємодія фосфіну з киснем термодинамічно дозволена, однак за нормальних умов цей процес здійснюється з незначною швидкістю, що пояснюється орбітальною невідповідністю зайнятої σ -орбіталі Р-Н-зв'язку і вільної π^* -орбіталі молекули кисню. Заборона за

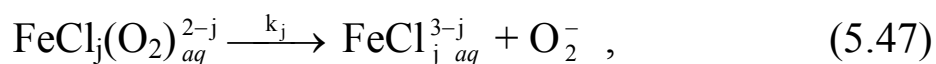
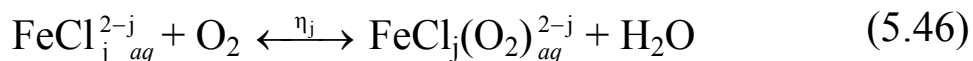
симетрією знімається при застосуванні металокомплексних каталізаторів, які активують молекули фосфіну шляхом дегідрування



або утворення σ -донорних комплексів



Реакція (5.5) у присутності металокомплексів Fe(III)-Fe(II) і Cu(II)-Cu(I) (найбільш перспективних каталітичних систем) здійснюється в результаті почергового відновлення металокомплексів фосфіном і окиснення киснем продукту відновлення. Так, у випадку використання в якості каталізаторів хлоридних комплексів феруму(III) після реакцій (5.12)-(5.15) перебігають стадії окиснення феруму(II) киснем:

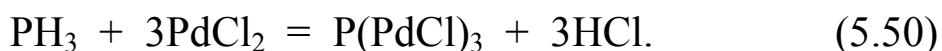
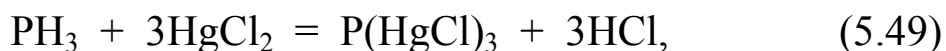


Зростанню швидкості реакції (5.5) сприяє збільшення концентрації як іонів водню, так і хлорид-іонів. В умовах стаціонарного режиму швидкість окиснення фосфіну киснем і редокс-потенціал каталітичної системи залишаються сталими (рис. 5.4).

Однак у випадку, наприклад, сульфатних комплексів феруму(III) швидкість окиснення фосфіну гальмується сульфат-іонами і прискорюється іонами водню (5.18)-(5.23), а швидкість окиснення комплексів феруму(II) киснем, навпаки, зростає зі збільшенням $\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}}$ і зменшенням $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+}$, тобто спостерігається протилежний ефект дії іонів SO_4^{2-} і H_3O^+ у реакціях (5.6) і (5.7). Тому в цьому випадку процес окиснення фосфіну в стаціонарному режимі можливий тільки за умови оптимізації співвідношення $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+}/\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Каталітичні системи на основі хлоридних комплексів купруму(II) виявляють більшу стабільність і активність в ході

окиснення фосфіну киснем. Властивості таких каталітичних систем можуть бути поліпшені за рахунок застосування активуючих добавок – хлоридів меркурію(II) і паладію(II) завдяки їх здатності вступати в реакції комплексоутворення з фосфіном і утворювати в результаті гетеролізу зв'язку Р-Н продукти часткового або повного заміщення водню в молекулі фосфіну:



Особливо ефективні активуючі добавки (Hg^{2+} , Pd^{2+}), коли потрібно здійснити очистку повітря від мікрокілківностей фосфіну.

Таким чином, каталізатори окиснення фосфіну киснем – складні системи, що містять галогеніди металів, здатні до активування фосфіну (HgCl_2 , PdCl_2 , CuCl) і кисню (CuCl , FeCl_2), а також до окисно-відновного розпаду (CuCl_2 , FeCl_3).

5.5. Вплив природи носія на каталітичні властивості металокомплексних каталізаторів

5.5.1. Вплив природи носія на адсорбцію фосфіну

Завдяки полярним і донорно-акцепторним властивостям молекули можлива як фізична, так і хімічна сорбція фосфіну. Характер адсорбції визначається природою носія. Адсорбція фосфіну та інших гідридів (NH_3 , AsH_3 , SbH_3 і H_2S) цеолітом NaX, полімерним сорбентом і березовим активованим вугіллям (БАВ) є фізичною. Процес характеризується низькими теплотами адсорбції та температурою десорбції (до 150 °C). Теплота адсорбції (Q) фосфіну, як і інших гідридів залежить від природи адсорбенту. Найменші значення Q спостерігаються під час сорбції фосфіну і арсину активованим вугіллям марки БАВ. Величина адсорбції, а також ємність моношару визначаються як природою гідриду, так і природою адсорбенту. Для гідридів елементів V групи ємність моношару адсорбенту БАВ змінюється в такій послідовності: $\text{NH}_3 < \text{PH}_3 = \text{AsH}_3 < \text{SbH}_3$ [Карабанов Н. Т., Зорин А. Д., 1976]. Величина сорбції фосфіну при $P_{\text{PH}_3} = 10$ мм. рт. ст. і $t = 20$ °C убуває у ряді: NaX

> СКТ > СаА > БАВ > АР-3 > АГ-5 > NaА $\approx$ КСМ-6 $\approx$ Al₂O₃ > КСС-3
>> КСК-2 [Ткач О. Д., 1974].

Найменшу адсорбційну здатність виявляють силікагелі КСМ-6, КСС-3, КСК-2 і оксид алюмінію. Серед активованого вугілля (АВ) фосфін переважно адсорбується на торф'яному сірчистокалієвому (СКТ), адсорбційна здатність якого підвищується внаслідок обробки його мінеральною кислотою. Адсорбційно-каталітична активність вугілля марки СКТ стосовно фосфіну і арсину в присутності кисню збільшується внаслідок обробки його розчином йодиду калію.

Вуглецевий волокнистий матеріал (ВВМ) у статичних умовах при 25 °С адсорбує до 1,15 ммоль/г фосфіну. При цьому приблизно 20% припадає на необоротну (хімічну) адсорбцію. ВВМ, просочений розчином AgNO₃ і Cu(NO₃)₂, не тільки адсорбує фосфін, але й окиснює його. Судячи з даних ІЧ-спектроскопії (з'являються смуги при 1881 см⁻¹ для NO і при 2224, 1286 і 589 см⁻¹ для N₂O), фосфін окиснюється нітрат-іоном, а іони Ag⁺ і Cu²⁺ каталізують цей процес. Сорбція парів води зразками AgNO₃/ВВМ і Cu(NO₃)₂/ВВМ негативно позначається як на кількості фізично адсорбованого, так і окисненого фосфіну. Показано, що при вмісті води 2,0 ммоль/г у зразку CuCl₂/ВВМ фосфін окиснюється киснем, а при вмісті води 14,0 ммоль/г реакція не відбувається.

Таким чином, оксидні носії (силікагелі, алюмогелі) є інертними і практично не адсорбують фосфін; вуглецеві матеріали (АВ, ВВМ) не тільки адсорбують фосфін, але самі або в присутності добавок каталізують окиснення фосфіну киснем.

5.5.2. Окиснення фосфіну киснем в присутності закріплених хлоридних комплексів Cu(II) і Pd(II)

У якості носіїв застосовувалися силікагель типу МСМ (S_{пит} = 360 м²/г) і трепел ТЗК-М (S_{пит} = 12 м²/г), який в основному складається з SiO₂. Для обох носіїв функціональна група $\equiv$ SiOH має дуже слабкі іонообмінні властивості у відношенні до іонів Cu(II) і Pd(II): іони кількісно видаляються з поверхні промиванням дистильованою водою. Нанесення металокомплексів здійснювали

методом імпрегнування. На рис. 5.5 показана зміна швидкості реакції та редокс-потенціалу у ході окиснення фосфіну при варіюванні C_{PdCl_2} від 0 до $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л у системі $CuCl_2$ - $PdCl_2$ - KCl - H_2O -ТЗК-М.

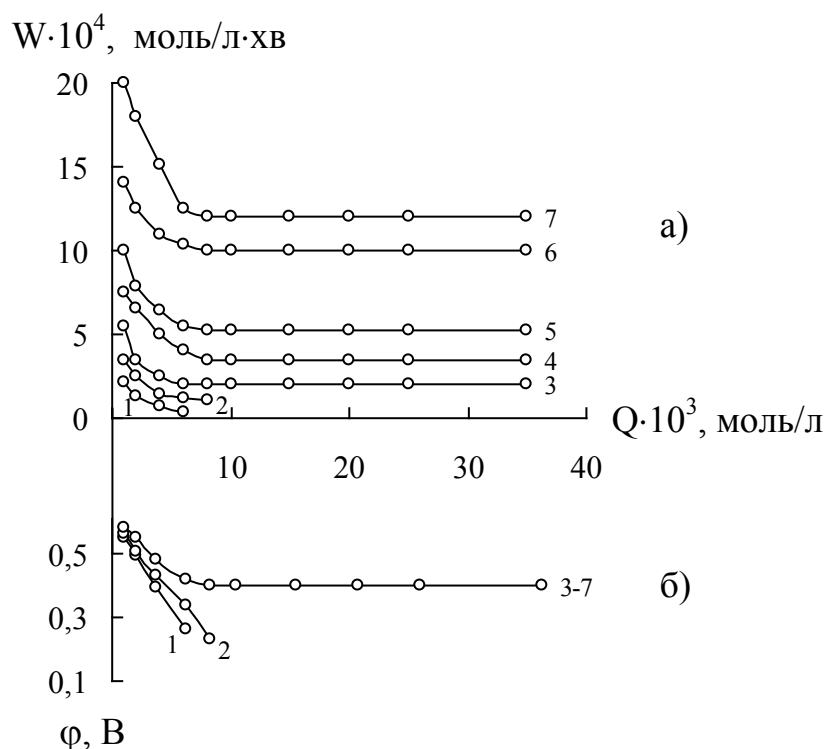


Рис. 5.5. Залежність швидкості реакції (W) окиснення фосфіну киснем у присутності каталізатора $CuCl_2$ - $PdCl_2$ - KCl - H_2O /ТЗК-М (а) і редокс-потенціалу (ϕ) цієї каталітичної системи (б) від кількості окисненого фосфіну (Q) при $C_{PdCl_2} \cdot 10^3$, моль/л:
 1 – 0; 2 – 0,29; 3 – 0,57; 4 – 0,86; 5 – 1,15; 6 – 1,43; 7 – 1,71

Видно, що у відсутності паладію(II) (крива 1) і при $C_{PdCl_2} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л (крива 2) швидкість реакції убиває зі збільшенням кількості окисненого фосфіну. При $C_{PdCl_2} \geq 5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (криві 3-7) вигляд функції W - Q змінюється: спостерігаються ділянки нестационарної ($dW/dQ < 0$) і стаціонарної ($dW/dQ = 0$) кінетики реакції. Потенціал каталітичної системи (рис. 5.5 б) при різних C_{PdCl_2} змінюється симбатно швидкості реакції: для перших двох випадків ϕ

зменшується, а при $C_{\text{PdCl}_2} \geq 5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л значення редокс-потенціалу спочатку убуває, а потім залишається сталим.

Дані щодо впливу C_{Cl^-} на початкові швидкість реакції ($W_{\text{п}}$) і редокс-потенціал ($\varphi_{\text{п}}$) систем $\text{CuCl}_2\text{--PdCl}_2\text{--KCl--H}_2\text{O/TЗК-М}$ (А) і $\text{CuCl}_2\text{--PdCl}_2\text{--KCl--H}_2\text{O/SiO}_2$ (В) наведені у табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Термодинамічні параметри ($a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{Cl^-} , $\varphi_{\text{п}}$) нанесених компонентів і кінетичні характеристики ($W_{\text{п}}$) реакції окиснення фосфіну

киснем при різних C_{Cl^-} в системах (А) і (В)

($P_{\text{PH}_3} = 120 \text{ мг/м}^3$; $P_{\text{O}_2} = 20 \text{ об. \%}$; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ г/г}$)

C_{Cl^-} , моль/л	a_{Cl^-}	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\varphi_{\text{п}}$, В	$W_{\text{п}} \cdot 10^4$, моль/л·хв
Система А: $\text{CuCl}_2\text{--PdCl}_2\text{--KCl--H}_2\text{O/TЗК-М}$				
$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,35$; $C_{\text{Pd}^{2+}} = 5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л				
0,7	0,6	0,85	0,450	3,7
1,1	0,9	0,8	0,575	4,0
1,5	1,2	0,76	0,587	4,4
1,7	1,4	0,74	0,605	6,0
1,9	1,5	0,72	0,610	9,8
2,3	1,8	0,68	0,618	11,0
2,7	2,1	0,65	0,625	13,5
3,9	3,1	0,62	0,635	16,0
Система В: $\text{CuCl}_2\text{--PdCl}_2\text{--KCl--H}_2\text{O/SiO}_2 \text{ MCM}$				
$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,21$; $C_{\text{Pd}^{2+}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л				
0,9	0,72	0,20	0,580	18,0
1,4	1,1	0,11	0,590	22,0
2,0	1,6	0,09	0,595	30,0
2,6	2,1	0,07	0,610	34,0
3,2	2,6	0,06	0,635	29,0
3,7	3,0	0,05	0,650	24,0
4,9	3,9	0,03	0,660	15,0

Теоретична модель, за допомогою якої можна прогнозувати вплив природи оксидного носія на склад і каталітичну активність нанесених ацидокомплексів, передбачає наступні положення.

1. Вибір термодинамічного критерію, що враховує структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості носія.

2. Дослідження кінетики реакції та отримання даних, на підставі яких можна розраховувати послідовні константи стійкості та діаграми розподілу нанесених на різні носії комплексів.

3. Визначення впливу носія і термодинамічної активності нанесених компонентів на механізм формування поверхневих ацидокомплексів.

4. Ідентифікація складу нанесених комплексів шляхом зіставлення констант стійкості та діаграм розподілу, отриманих з власних даних і незалежним шляхом іншими методами.

5. Розрахунки парціальних кінетичних констант, що характеризують активність у реакції комплексів певного складу.

Термодинамічну величину $a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$ (P – рівноважний тиск парів води, P_s – тиск насичених парів води), яку знаходили з ізотерм сорбції носієм водяних парів, запропоновано використовувати для кількісної оцінки впливу структурно-адсорбційних і фізико-хімічних властивостей носія на процеси комплексоутворення на поверхні (розділ 3.2.3).

Відібрані носії SiO_2 (MCM) і трепел ТЗК-М при одній і тій же величині сорбції ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1\text{г/г}$) різним чином впливають на активність адсорбованої води. При цьому практично в одній і тій же області концентрацій зі збільшенням C_{Cl^-} у системах (А) і (В) $W_{\text{п}}$ змінюється по-різному (табл. 5.4). Для системи (А) (носій ТЗК-М) початкова швидкість реакції зростає, а для системи (В) (носій SiO_2 (MCM)) $W_{\text{п}}$ проходить через максимум. З аналізу термодинамічних параметрів нанесених компонентів систем (А) і (В) можна зробити такі висновки:

1) зі збільшенням S_{Cl^-} активність води в обох системах зменшується, однак силікагель (MCM) сильніше знижує a_{H_2O} , ніж трепел;

2) початковий редокс-потенціал (φ_n) в обох системах змінюється ідентично, а високе значення φ_n свідчить про те, що в процесі отримання нанесених металокомплексів ступінь окиснення центрального атома не змінюється і відповідає парі $Cu(II)/Cu(I)$ у присутності хлорид-іонів; зі збільшенням S_{Cl^-} значення φ_n зростає, що аналогічно поведінці такої редокс-системи у водному розчині.

У біфункціональній $Cu(II)$ - $Pd(II)$ системі хлорид-іони впливають на склад координаційної сфери як купруму(II), так і паладію(II). Однак дослідження кінетики реакції (5.5) у присутності монофункціональних систем $CuCl_2$ - KCl/SiO_2 (ТЗК-М) і $PdCl_2$ - KCl/SiO_2 (ТЗК-М) показали, що характер залежностей подібний тільки у випадку хлоридних комплексів купруму(II). Оскільки $Pd(II)$ повністю закомплексований щодо хлорид-іону, то в біфункціональній системі носій переважно впливає на склад хлоридних комплексів купруму(II).

Оскільки силікагель (MCM) і трепел ТЗК-М належать до носіїв, що мають слабкі іонообмінні властивості, то хлоридні комплекси купруму(II) (поверхневий комплекс типу (VI)) формуються наступним чином:



На положення рівноваги (5.51) суттєво впливають активності хлорид-іонів і води. Для характеристики рівноваги використовуємо величину a_{H_2O}/a_{Cl^-} . Подібно процесам комплексоутворення в розчині, чим менше значення співвідношення a_{H_2O}/a_{Cl^-} , тим більш насичені щодо хлорид-іону комплекси купруму(II) утворюються (рівновага зсувається праворуч). Такий підхід пояснює встановлену аналогію властивостей нанесених і розчинених комплексів купруму(II) в реакції окиснення фосфіну киснем, а також виправдовує використання відомих термодинамічних констант стійкості

розчинених комплексів для встановлення складу нанесених координаційних сполук. Для зіставлення отриманих кінетичних даних будували залежності в координатах $\lg k_{\text{еф}} - \lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, де $k_{\text{еф}} = W_{\text{п}}/C_{\text{Cu(II)}} \cdot C_{\text{Pd(II)}}$ (рис. 5.6).

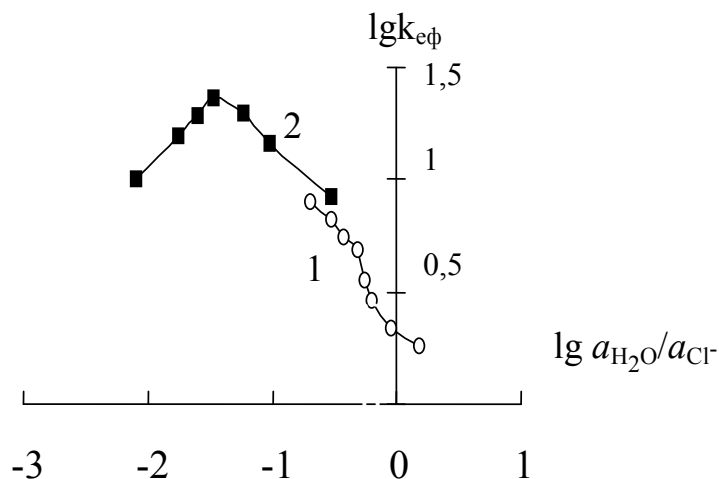


Рис. 5.6. Логарифмічна залежність $k_{\text{еф}}$ окиснення фосфіну киснем у присутності хлоридних комплексів Cu(II)-Pd(II), нанесених на ТЗК-М (1) і SiO₂ (2), від величини $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{PH}_3} = 120\text{ мг/м}^3$)

Видно, що зі зменшенням $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ крива 1 (носій ТЗК-М) доповнює криву (2) (носій SiO₂ (МСМ)). Оскільки величина $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ характеризує область знаходження різних за складом хлоридних комплексів купруму(II), то можна зробити висновок, що на досліджуваних носіях формуються різні за складом, а отже за активністю, хлоридні комплекси купруму(II). Дані рис. 5.6 і табл. 5.4 використовували для розрахунків послідовних констант стійкості (α_j) нанесених хлоридних комплексів купруму(II), за якими із залученням літературних даних про термодинамічні константи стійкості та діаграму розподілу розчинених комплексів $\text{CuCl}_{\text{jaq}}^{2-j}$ (розділ 2.1.4) здійснювали ідентифікацію складу відповідальних за каталіз нанесених на ТЗК-М і SiO₂ (МСМ) хлоридних комплексів купруму(II) (табл. 5.5).

**Термодинамічні (α_j) і парціальні кінетичні константи (K_j)
хлоридних комплексів купруму(II)**

Носій	Склад комплексів	Константи стійкості		Кінетичні константи, $K_j \cdot 10^{-4}$, $\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$
		Наша робота	Літературне джерело	
ТЗК-М	CuCl_2	$\alpha_2 = 3,1$	$\alpha_2 = 1,95$	$K_2 = 0,33$
	CuCl_3^-	$\alpha_3 = 0,1$	$\alpha_3 = 0,72$	$K_3 = 1,60$
SiO_2 (МСМ)	CuCl_2	$\alpha_2 = 6,8$	$\alpha_2 = 4,1$	$K_3 = 1,43$
	CuCl_3^-	$\alpha_3 = 0,2$	$\alpha_3 = 0,2$	$K_4 = 3,10$
	CuCl_4^{2-}	$\alpha_4 = 2,4 \cdot 10^{-2}$	$\alpha_4 = 0,5 \cdot 10^{-2}$	
	CuCl_5^{3-}	$\alpha_5 = 1,2 \cdot 10^{-3}$	$\alpha_5 = 1,0 \cdot 10^{-3}$	

Значення констант стійкості нанесених хлоридних комплексів купруму(II) погоджуються між собою і знайденими з незалежних даних. Утворення комплексів купруму(II) з числом хлорид-іонів більше чотирьох підтверджується методами оптичної спектроскопії – у системі $\text{CuCl}_2\text{--LiCl/SiO}_2$ (Al_2O_3) знайдені комплекси складу CuCl_6^{4-} . У відповідності до значень K_j каталітична активність комплексів у реакції окиснення фосфіну киснем зростає в ряді: $\text{CuCl}_2 < \text{CuCl}_3^- < \text{CuCl}_4^{2-} < \text{CuCl}_5^{3-}$.

Аналогічні результати отримані у ході дослідження кінетики реакції (5.5) у присутності хлоридних комплексів Cu(II) і Hg(II) , нанесених на ТЗК-М і SiO_2 .

Отримані дані можна використовувати як модельні для прогнозування каталітичної активності в реакції окиснення фосфіну киснем хлоридних комплексів Cu(II)-Pd(II) і Cu(II)-Hg(II) , нанесених на будь-які оксидні носії, для яких іонообмінні властивості виражені слабо.

5.5.3. Захисні властивості каталізаторів окиснення фосфіну

Вуглецеві матеріали (AB і BVM) у нормальних умовах адсорбують фосфін. Фізична і хімічна адсорбція, на нашу думку, сприяє окисненню фосфіну нанесеними на AB комплексами FeCl_3 , CuX_2 ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^-), які у випадку оксидних носіїв з фосфіном не взаємодіють. Нами вперше BVM використані як носії металокомплексних каталізаторів для низькотемпературного окиснення мікроконцентрацій фосфіну (не більше 15 ГПК). Технологічні аспекти отримання таких каталізаторів з добре відтворюваними властивостями описані в монографії Т. Л. Ракитської та А. А. Еннана (2012). Активність каталізаторів оцінювали виходячи з часу захисної дії ($\tau_{\text{ГПК}}$) – час, впродовж якого забезпечується очистка повітря від фосфіну до ГПК. Детально вивчено вплив фізико-хімічних і структурно-адсорбційних властивостей BVM, природи і співвідношення нанесених компонентів на $\tau_{\text{ГПК}}$. Так, каталізатор складу CuCl_2/BVM тільки впродовж 20 годин забезпечував очистку повітря від фосфіну до ГПК. Для підвищення його активності та стабільності до складу додатково вводили співкаталізатори Pd(II) , Hg(II) або йодид-іон. У табл. 5.6 узагальнені результати випробувань каталізатора складу $\text{CuCl}_2\text{-HgCl}_2$, нанесеного на BVM, які відрізняються параметрами пористої структури і вмістом основних груп поверхні, що досягається методами активації BVM.

Наслідком активації BVM є розбудова мікро- і мезопористої структури носія, зростання сумарного об'єму пор при практично сталому об'ємі макропор; змінення вмісту основних поверхневих груп не має регулярного характеру, а вміст кислотних груп становить лише 0,05-0,1 ммоль/г. Як видно, зі зростанням $V_{\text{мі}}$ від 0,192 до 0,352 $\text{см}^3/\text{г}$ $\tau_{\text{ГПК}}$ каталізаторів збільшується. Однак подальша активація BVM небажана, тому що це супроводжується погіршенням їх фізико-механічних властивостей. Природа функціональних груп BVM суттєво впливає на активність каталізатора. Встановлено, що на BVM з перевагою основних груп формуються більш активні Cu(II) - Hg(II) -каталізатори.

Таблиця 5.6

Вплив структурно-адсорбційних і фізико-хімічних характеристик ВВМ, отриманих на основі одного вихідного матеріалу, на час захисної дії $\text{CuCl}_2\text{--HgCl}_2/\text{ВВМ}$ -каталізатора

($C_{\text{CuCl}_2} = 16,0$; $C_{\text{HgCl}_2} = 0,4 \text{ г/м}^2$; $C_{\text{PH}_3} = 1,5 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,4 \text{ см/с}$;

$\varphi_{\text{ГПС}} = 60\%$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Позначення зразка ВВМ	Параметри пористої структури, $\text{см}^3/\text{г}$			$A_{\text{осн}}$ (ммоль/г)	$\tau_{\text{ГПК}}$, год.
	$V_{\text{мі}}$	$V_{\text{ме}}$	V_{Σ}		
УВМ-1	0,192	0,06	0,564	0,40	5,0
УВМ-2	0,278	0,10	0,708	0,35	8,0
УВМ-3	0,288	0,15	0,768	0,45	40,0
УВМ-4	0,297	0,15	0,787	0,40	76,0
УВМ-5	0,352	0,18	0,872	0,50	90,0

Захисні властивості каталізатора визначаються не тільки структурно-адсорбційними параметрами та хімічними властивостями поверхні ВВМ, а й природою та співвідношенням компонентів каталізатора.

Показано, що в області C_{CuCl_2} від 12,0 до 16,0 і $C_{\text{HgCl}_2} \sim 0,25 \text{ (г/м}^2\text{)}$ каталізатор складу $\text{HgCl}_2\text{--CuCl}_2/\text{ВВМ}$ забезпечує захисну дію від фосфіну впродовж 80-90 годин. Каталізатор зазначеного складу пройшов санітарно-хімічні та токсикологічні випробування і був визнаний придатним для застосування в ЗІЗОД. Із зрозумілих причин була вивчена можливість заміни в складі каталізатора хлориду меркурію(II). Як добавку використовували йодид-іон, який здатний на кілька порядків збільшити швидкість реакції. Оптимізація складу каталізатора $\text{CuCl}_2\text{--NaI--KCl}/\text{ВВМ}$ була досягнута в результаті дослідження впливу C_{CuCl_2} , C_{NaI} і C_{KCl} на $\tau_{\text{ГПК}}$; максимальне значення становить 60 годин.

Описані нанесені на оксидні та вуглецеві носії металокомплексні каталізатори, використовували в установках УКВ-100 і УАД-474

санітарної очистки повітря, що подається в кабіни крановиків і пульти управління пічного цеху фосфорного виробництва.

Контрольні питання до розділу 5

1. Наведіть санітарно-хімічні норми щодо фосфіну для робочої зони та населених пунктів.
2. Охарактеризуйте джерела виділення фосфіну в атмосферу та наведіть реакції утворення фосфіну, наприклад при електротермічному способі добування фосфору.
3. Наведіть геометричну та електронну конфігурацію молекули фосфіну та обґрунтуйте утворення σ - та π -зв'язків при комплексоутворенні.
4. Охарактеризуйте кислотно-основні властивості фосфіну. Переважно які властивості фосфіну треба враховувати при обґрунтуванні методів знешкодження фосфіну?
5. Чому молекули фосфіну виявляють незначну реакційну здатність?
6. Які каталізатори використовують для прискорення реакцій фосфіну з різними окисниками?
7. Назвіть чотири групи типових кінетичних кривих, що відображають окиснення фосфіну різними окисниками. В кожному випадку дайте пояснення головних стадій процесу.
8. Обґрунтуйте механізм дії Fe(III)/Fe(II)-каталізатора окиснення фосфіну киснем.
9. Наведіть приклади механізмів дії іонів водню на склад та реакційну здатність металокомплексів та кисеньовмісних сполук.
10. Які чинники впливають на адсорбційну здатність фосфіну? Які особливості спостерігаються під час адсорбції фосфіну в присутності кисню вуглецевими волокнистими матеріалами, імпрегнованими солями $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 ?
11. Поясніть, чому носії SiO_2 (MCM) та трепел по-різному впливають на активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення фосфіну киснем.

12. Як структурно-адсорбційні та фізико-хімічні параметри ВВМ впливають на захисні властивості каталізатора складу CuCl_2 - HgCl_2 /ВВМ окиснення мікроконцентрацій фосфіну?

6. МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

6.1. Загальні відомості про джерела забруднення повітря монооксидом вуглецю

Монооксид вуглецю – токсична газоподібна сполука, безбарвна та без запаху, 4 класу небезпеки. Гранично припустима концентрація СО у повітрі робочої зони (ГПК_{р.з.}), максимальна разова (ГПК_{м.р.}), середньодобова для повітря населених пунктів (ГПК_{с.д.}) становлять 20; 3,0 і 1,0 мг/м³, відповідно. Вміст СО у земній атмосфері майже в 10 разів нижче ГПК_{с.д.}, однак поблизу промислових підприємств, а у великих містах – у місцях інтенсивного руху транспорту, його концентрація значно перевищує ГПК_{с.д.}.

Небезпека інтоксикації СО існує, насамперед, на підприємствах різних галузей народного господарства, оскільки його концентрація (мг/м³): може досягати у ковальських і ливарних цехах – 100, фосфорному виробництві – 100, доменних і мартенівських цехах – 125, під час механізованого проходку тунелів – 250, у ході зварювання плавким електродом у середовищі СО₂ – 270, внаслідок підривних робіт у шахтах – 350, під час вивантаження коксу з коксових батарей – 380, у ході випробувань моторів – 1340, в результаті газифікації твердих палив на газогенераторних станціях – 1500. Багаторазове перевищення ГПК_{СО}, як правило, відбувається внаслідок порушення герметичності трубопроводів, газоходів, технологічних апаратів та ін. Токсичність монооксиду вуглецю обумовлена тим, що спорідненість гемоглобіну крові до монооксиду вуглецю приблизно у 240 разів вище, ніж до кисню. В результаті порушення процесу переносу кисню та кисневого голодування, що при цьому розвивається, найбільше страждає центральна нервова система людини. Гостре отруєння монооксидом вуглецю може призвести до важкого стану, аж до летального результату. Тривале вдихання повітря, що містить навіть 20 мг/м³ СО, супроводжується ураженням коронарних артерій, погіршенням гостроти зору та ін., приводить, нарешті, до професійних захворювань працівників. Наслідки впливу СО на організм людини підсилюються в присутності інших токсичних

газоподібних речовин (ТГР), що містяться в неорганізованих викидах та викидних газах більшості виробництв.

Складність завдань, пов'язаних з очисткою газоповітряних сумішей (ГПС) від монооксиду вуглецю, обумовлена фізико-хімічними особливостями молекули СО, різноманітними та змінними умовами очистки (об'ємна витрата, вологовміст, температура ГПС; концентрація СО, ТГР і супутніх аеродисперсних частинок різного походження).

6.2. Фізико-хімічні властивості монооксиду вуглецю

В табл. 6.1 наведені найважливіші фізико-хімічні характеристики монооксиду вуглецю, які треба враховувати під час аналізу даних, щодо вибору способів знешкодження цього токсиканту.

Молекула СО – найбільш термодинамічно стійка з числа відомих двохатомних молекул; її властивості як реагенту і ліганду обумовлені будовою і природою внутрішньомолекулярного зв'язку атомів.

В ізольованій молекулі СО (рис. 6.1) два електрони перебувають на 1σ - ще два електрони – на 2σ -молекулярних орбіталях, утворених $1s$ -орбіталлю кисню і $1s$ -орбіталлю вуглецю. Наступні за енергією 3σ -, 4σ -, $1\pi_x$ - і $1\pi_y$ -молекулярні орбіталі побудовані з атомних $2p_x$ - і $2p_y$ -орбіталей і також зайняті двома електронами кожна. У всіх випадках максимуми електронної густини зсунуті убік атома кисню. Дві орбіталі в молекулі є антизв'язуючими: 2π -орбіталь складена з $2p_z$ -орбіталей кисню, а 5σ -орбіталь утворена $2p_z$ -орбіталями вуглецю. Перша відповідає двом електронам близько атома кисню, друга – неподіленій електронній парі, що перебуває близько атома вуглецю і спрямована від цього атома уздовж осі молекули. Ця неподілена пара значною мірою компенсує зсув інших орбіталей до кисню і призводить до того, що сумарний дипольний момент СО дуже малий.

За утворення С-О зв'язку у молекулі відповідають $4\sigma^2 1\pi^4$ -електрони, порядок зв'язку дорівнює 3, енергія зв'язку в СО становить 1076 кДж/моль, тобто більше, чим у випадку ізоелектронної молекули азоту (945 кДж/моль).

Таблиця 6.1

Фізико-хімічні характеристики монооксиду вуглецю

Характеристика	Значення (умови)
<i>Фізичні властивості</i>	
Молярна маса, г/моль	28,01
Температура кипіння, К	81,5 (98,1 Па)
Температура плавлення, К	68 (98,1 Па)
Температура самозапалювання, К	
в повітрі	883-973
в кисні	773
Густина, кг/м ³	1,250 (273 К, 98,1 Па)
Розчинність (H ₂ O), л/л	0,4425 (273 К); 0,2675 (288 К)
Кінетичний діаметр молекули, нм	0,376
Редокс-потенціал $\varphi_{(\text{CO}_2/\text{CO})}$, В	-0,12
<i>Параметри хімічного зв'язку вільної молекули</i>	
Довжина, нм:	
розрахована теоретично	0,114
знайдена експериментально	0,1127
Енергія зв'язку, кДж/моль	1076,0
Дипольний момент, Дебай	0,12

Для СО характерні реакції приєднання, що перебігають при високих температурах та тиску або в присутності каталізаторів (наприклад, процеси карбонілювання органічних сполук), а також відновлення ($\varphi_{\text{CO}_2/\text{CO}} = -0,12$ В). За нормальних умов молекула СО не окиснюється киснем через заборону за симетрією; однак відновні її властивості стосовно іонів металів з високим редокс-потенціалом (Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Au^{3+}) виявляються навіть при кімнатній температурі.

Практично з усіма перехідними металами СО утворює гомо- і гетеролігандні карбоніли з кінцевою ($\text{M}=\text{C}=\text{O}$) або містковою ($\text{M}-(\text{C}=\text{O})-\text{M}$) групами.

Як видно з рис. 6.1, карбонільні комплекси утворюються в результаті реалізації двох типів зв'язку. Молекула СО є слабкою основою Льюїса (спорідненість до протона становить

573,6 кДж/моль); із перехідними металами вона утворює донорно-акцепторний зв'язок за рахунок переносу електронної густини з 5σ-орбіталі молекули CO на вільну d_{z^2} -орбіталь металу (утворення орбіталі $5\Sigma^+$).

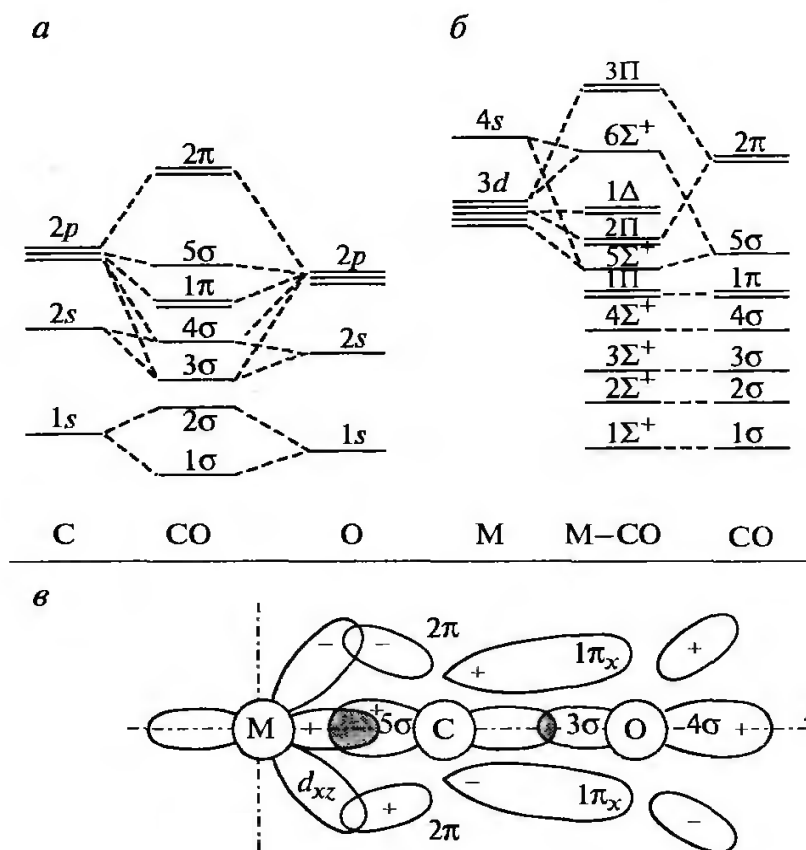


Рис. 6.1. Діаграма молекулярних орбіталей монооксиду вуглецю (а), карбонільного комплексу з металом (б) і схема перекривання молекулярних орбіталей у карбонільному комплексі (в)
[Крылов О. В., 2004]

Молекула CO є також типовим π-акцепторним лігандом (кислота Льюїса), тому при комплексоутворенні здатна утворювати π-дативний зв'язок за рахунок переносу електронної густини із зайнятої d-орбіталі (d_{xy} , d_{yz}) металу на вільні $2\pi_x^*$ - $2\pi_y^*$ -антизв'язуючі орбіталі молекули CO. Утворення зв'язку $M \leftarrow CO$, тобто зсув електронної густини з 5σ-орбіталі молекули CO до вільної d-орбіталі металу (поява позитивного заряду на CO), буде підвищувати частоту

коливання CO. Навпаки, утворення дативного зв'язку $M \rightarrow CO$, тобто зсув d-електронів на антизв'язуючу орбіталь молекули CO (поява негативного заряду на ній) буде знижувати частоту коливання CO. Це, власне кажучи, і визначає реакційну здатність координованої молекули, оскільки, головним чином, за рахунок π -дативної взаємодії відбувається ослаблення зв'язку C–O и активування молекули CO. Частота валентного коливання молекули CO (ν_{CO} , cm^{-1}) залежить від співвідношення внесків σ - і π -зв'язування. У тому випадку, коли переважає σ -зв'язування, в ІЧ спектрі спостерігається високочастотний зсув. Внаслідок домінування π -зв'язування ν_{CO} менше, ніж у випадку вільної молекули CO. Результируючий ефект від σ - і π -зв'язування залежить від хімічної природи центру координації, його заряду, природи і числа лігандів. В результаті σ -зв'язування негативний заряд на атомі вуглецю зменшується (зростає електрофільність), а внаслідок π -дативного переносу – збільшується (електрофільність знижується), так що активність каталізатора під час окиснення CO киснем, що є нуклеофільним реагентом, залежить від результатів перерозподілу електронної густини на C-атомі.

У табл. 6.2 наведені характеристики зв'язку C–O в молекулі монооксиду вуглецю та інших сполук, для яких характерна перевага π -зв'язування, що супроводжується зниженням ν_{CO} , зменшенням енергії та порядку зв'язку C–O, збільшенням її довжини.

Як видно, карбоніли різної будови відрізняються значеннями ν_{CO} . Так, смуги в області 1800-1900 cm^{-1} відносять до місткових комплексів, а смуги в області 2030-2120 cm^{-1} – до лінійних комплексів.

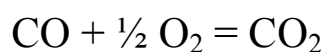
У випадку σ -комплексів, коли зв'язок з координаційно-ненасиченим іоном металу здійснюється тільки за рахунок неподіленої пари електронів атома вуглецю ($M : C=O$), виявляються смуги C–O при 2140-2150 cm^{-1} .

Характеристики зв'язку С–О

Властивість	СО газ	Формаль- дегід $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	Кетони $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$	Карбоніл	
				Кінцеві групи СО $\text{M}-(\text{CO})_n$	Місткові групи СО $\text{M}_2\text{C}=\text{O}$
Порядок зв'язку	3	2	2	< 3	$2 \div 3$
Енергія зв'язку, кДж/моль	1076	800	760	800	800
Довжина зв'язку, нм	0,113	0,117	0,121	0,115	—
ν_{CO} (експер.), см^{-1}	2143- 2155	1935	1750	2030-2120	1800-1900
ν_{CO} (теор.), см^{-1}	2114	—	—	—	—

6.3. Про принципи вибору каталізаторів окиснення СО киснем

Реакція



термодинамічно дозволена ($\Delta H_{298}^0 = -286$, $\Delta G_{298}^0 = -256,7$ кДж/моль; $\Delta S = 20,7$ Дж/моль·К), однак через просторові утруднення вона здійснюється або при високій температурі, або в присутності каталізаторів.

Незалежно від типу каталізатора (металокомплексні, металеві, оксидні) обов'язковою стадією окиснення СО є утворення проміжного карбонільного комплексу, що призводить до зниження енергії зв'язку С–О. Активація молекули СО досягається шляхом зміни природи і заряду центрального атома координаційної сполуки; природи і числа лігандів у його складі; властивостей реакційного середовища, якщо реакцію здійснюють у розчині.

6.3.1. Активація молекули СО металокомплексними сполуками

Вплив хімічної природи і величини заряду центрального атома.
Іони перехідних металів виявляють різну реакційну здатність стосовно молекули СО. Так, ферум(III), кобальт(II) і нікель(II) не відновлюються

монооксидом вуглецю; купрум(II), аргентум(I), аурум(III) і меркурій(II) активують CO, але не є каталізаторами реакції відновлення із застосуванням монооксиду вуглецю; метали групи платини і їх сполуки активують молекулу CO і виявляють каталітичні властивості під час відновлення нею інших речовин. Каталітична активність іонів металів убуває в ряді: Pd(II) >> Ru(IV) > Rh(III) $\approx$ Pt(IV) $\approx$ Os(IV) $\approx$ Ir(IV).

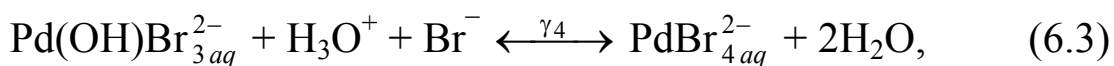
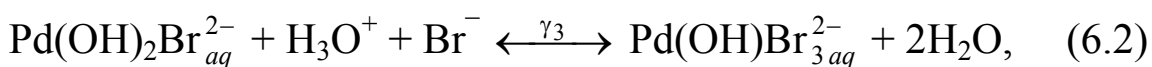
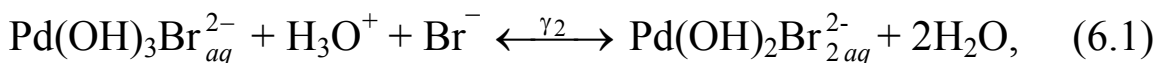
Зі зменшенням заряду центрального атома збільшується π -дативний перенос електронної густини в карбонілах і ступінь активування молекули монооксиду вуглецю, про що можна судити, виходячи зі зменшення ν_{CO} (см⁻¹) у ряді: CO > Pd^{II}(CO) > Pd^I(CO) > Pd⁰(CO) = 2150 > 2150÷2000 > 2000÷1900 > 1900÷1800.

Вплив природи лігандів і числа лігандів однієї природи. Електроноакцепторні ліганди, наприклад, NO, зменшують π -дативне зв'язування в карбонілах і зв'язок C–O зміцнюється, тоді як електронодонорні ліганди (Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ і т. д.) збільшують π -дативний перенос, а отже, і ступінь активації координованої молекули CO, так що у випадку галогенідних лігандів у координаційній сфері моно- і димерних комплексів паладію(II) і платини(II) просліджується збільшення ступеня активації координованих молекул CO у ряді Cl⁻ < Br⁻ < I⁻.

Вплив протонування карбонільних комплексів. Питання протонування карбонільних комплексів перехідних металів мають не тільки теоретичний, але й практичний інтерес. Як протонуючі агенти використовують трифтороцтову, соляну, тетрафторборну кислоти та органічні сполуки, наприклад, перфтортретбутанол (ПФТБ). При цьому реакційним середовищем служать апротонні органічні розчинники, зокрема, хлорпохідні метану (CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄). Про місце можливого приєднання протона судять зі змін в ІЧ, ЯМР і ПМР спектрах. Відзначено, що вплив протона на стан молекули CO виявляється аналогічним тому, який спостерігається при входженні в координаційну сферу сильних акцепторних лігандів: підвищується позитивний заряд центрального атома, міцність зв'язку M–CO

слабшає, а C–O – збільшується; спостерігається зсув ν_{CO} у високочастотну область до 150 см^{-1} .

Вплив реакційного середовища. Аква- і аквагалогенідні комплекси паладію(II) і платини(II) у водних розчинах гідролізовані. Оскільки молекула CO є сильним π -акцептором, кислотність карбонілгалогенідних комплексів платинових металів значно зростає. Закомплексованість центрального атома щодо галогенід-іону можна регулювати за рахунок зміни вмісту іонів H_3O^+ і галогенід-іонів у розчині, як це показано на прикладі гідроксобромідних комплексів Pd(II)



де γ_1 , γ_2 , γ_3 – послідовні константи протонування змішаних гідроксобромідних комплексів. Як випливає з рівнянь (6.1)-(6.3), число Br^- -лігандів у складі комплексів паладію(II) можна збільшувати до чотирьох, інакше кажучи, варіювати в широких межах реакційну здатність і каталітичну активність комплексів Pd(II). Для прогнозування активності комплексів Pd(II) у реакції відновлення монооксидом вуглецю можна застосувати рівняння (4.23).

Слід звернути увагу на те, що в комплексах Pt(II), Pd(II) у ряді лігандів $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ зростає π -давальна взаємодія та активація молекули CO, однак з максимальною швидкістю відновлюються бромідні комплекси Pd(II), що, згідно з (4.23), пов'язано із сукупним впливом на реакційну здатність комплексів редокс-потенціалу бромідного ліганду $\varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0$ і констант стійкості комплексів, утворених ним з окисненою (α_j) та відновленою (α_i) формами центрального атома.

Необхідно відзначити, що кореляційне рівняння (4.23) дозволяє передбачити лише реакційну здатність комплексів Pd(II) внаслідок його відновлення монооксидом вуглецю. Вплив лігандів на швидкість наступних реакцій каталітичного циклу може бути протилежним,

тому в кожному випадку потрібне детальне дослідження кінетики та механізму реакції.

6.4. Вплив оксидних носіїв на склад та активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю

В розділі 3 детально розглянуто механізми комплексоутворення на поверхні оксидних носіїв та вплив носія на термодинамічні характеристики адсорбованих молекул води.

В табл. 6.3 узагальнені результати дослідження впливу природи носія на швидкість реакції окиснення монооксиду вуглецю в присутності каталітичної системи PdCl₂-CuCl₂-KBr-H₂O/носій за умови сталого співвідношення її компонентів.

Таблиця 6.3

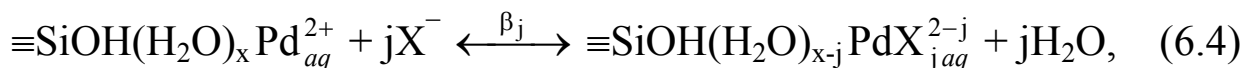
Вплив природи оксидного носія системи PdCl₂-CuCl₂-KBr-H₂O/носій на швидкість реакції окиснення СО киснем (W), активності води (a_{H₂O}) та іонів водню (a_{H₃O⁺})

(C_{CO} = 6500 мг/м³; t = 25 °C)

Носій	W·10 ² , моль/л·хв	m _{H₂O} , г/г	S _{пит.} , м ² /г	a _{H₂O}	a _{H₃O⁺}	lg $\frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}}$
SiO ₂ (MCM)	0,2	0,025	490	0,04	4·10 ⁻³	0,82
ТЗК-М	1,0	0,025	10	0,64	2·10 ⁻⁵	4,30
Al ₂ O ₃ (д/х)	3,0	0,025	120	0,42	1·10 ⁻⁷	6,41
Al ₂ O ₃ (1)	3,5	0,025	-	0,17	6·10 ⁻⁶	4,20
Al ₂ O ₃ (2)	4,5	0,025	250	0,26	6,3·10 ⁻⁷	5,41

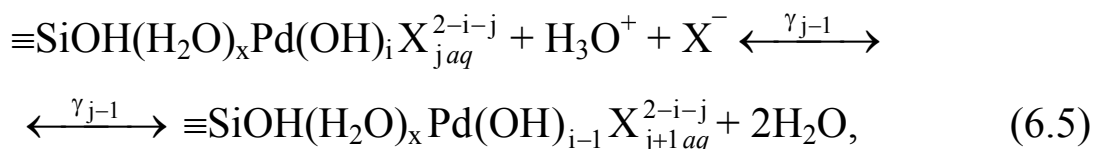
Оскільки Pd(II) і Cu(II) адсорбуються на тих самих центрах, носій повинен впливати на склад поверхневих комплексів як Pd(II), так і Cu(II). В Pd(II)-Cu(II)-каталізаторах Pd(II) відповідає за координацію та активацію молекул СО. Термодинамічна стабільність галогенідних комплексів Pd(II) значно вище, ніж галогенідних комплексів Cu(II) (табл. 2.1), тому можна припустити, що носій переважно впливає на

склад поверхневих комплексів Pd(II), що формуються, наприклад, на SiO₂, згідно з рівновагою (6.4):



де X – ліганд (Cl⁻, Br⁻); β_j – загальна константа стійкості поверхневого комплексу.

Для гідроксогалогенідних комплексів Pd(II) реалізується рівновага



де γ – константа протонування поверхневого комплексу.

Для характеристики рівноваг (6.4) і (6.5) використовували, відповідно, величини lg a_{H₂O}/a_{X⁻} і lg a_{H₂O}/a_{H₃O⁺}·a_{X⁻}. Подібно процесам комплексоутворення в розчині більш насичені щодо ліганду X⁻ комплекси Pd(II) утворюються при меншому значенні наведених співвідношень (рівновага зміщується праворуч). Такий підхід дозволяє пояснити аналогію каталітичних властивостей нанесених і розчинених комплексів Pd(II), що спостерігається в реакції окиснення СО киснем, а також виправдовує використання відомих термодинамічних констант стійкості та діаграм розподілу розчинених комплексів Pd(II) для встановлення їх складу на поверхні оксидного носія. Як впливає з даних табл. 6.3, швидкість реакції найбільша у випадку носія Al₂O₃ (2), коли lg a_{H₂O}/a_{H₃O⁺}·a_{Br⁻} = 5,41. Носії є інертними відносно монооксиду вуглецю, впливають не тільки на активність Pd(II)-Cu(II)-KBr-каталізатора, а й на його здатність забезпечувати в стаціонарному режимі стабільне окиснення монооксиду вуглецю киснем. При нанесенні ацидокомплексів паладію(II) і купруму(II) на Al₂O₃ каталізатори спочатку виявляють високу активність, але потім швидко втрачають здатність окиснювати СО у стаціонарному режимі через явну перевагу реакції відновлення Pd(II) до Pd⁰. Стабільну, але невисоку активність виявляють комплекси Pd(II) і Cu(II) на SiO₂ (MCM) і трепелі ТЗК-М. При

варіюванні $a_{\text{H}_2\text{O}}$, $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ і a_{X^-} на тому ж самому носії можна досягти зміни складу або вмісту (частки) активного комплексу. Розглянемо загальні принципи прогнозування каталітичної активності галогенідних комплексів Pd(II) і Cu(II), закріплених на SiO₂ та трепелі ТЗК-М.

6.4.1. Вплив вмісту Pd(II) на швидкість реакції

Вміст Pd(II) в складних каталітичних системах K₂PdCl₄-KCl-CuCl₂(або Cu(NO₃)₂)-H₂O/SiO₂ (I) і K₂PdCl₄-KCl-CuCl₂-KBr-H₂O/ТЗК-М (II) варіювали в межах від $6,8 \cdot 10^{-2}$ до $2,3 \cdot 10^{-1}$ моль/л при постійних концентраціях інших компонентів. На рис. 6.2 наведені типові кінетичні ($W - \tau$) і потенціометричні ($\varphi - \tau$) криві окиснення СО у присутності каталітичної системи (I), характерною ознакою яких є швидкий (протягом 10 хв.) вихід на стаціонарний режим ($dW/d\tau = 0$, $d\varphi/d\tau = 0$).

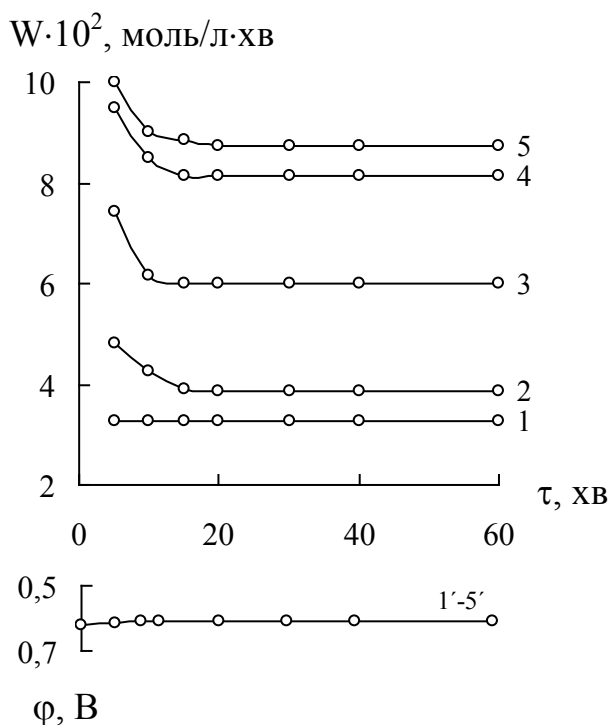


Рис. 6.2. Залежність швидкості реакції (W) окиснення СО киснем у присутності системи K₂PdCl₄-KCl-CuCl₂-H₂O/SiO₂(МСМ) і потенціалу системи (φ) від часу (τ) при $C_{\text{Pd(II)}} \cdot 10$, моль/л:

1, 1' – 0,68; 2, 2' – 0,90; 3, 3' – 1,36; 4, 4' – 2,03; 5, 5' – 2,30

($C_{\text{CuCl}_2} = 0,88$ моль/л; $C_{\text{CO}} = 6500$ мг/м³; $C_{\text{O}_2} = 20$ об. %; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05$ г/г)

Зі збільшенням $C_{\text{Pd(II)}}$ спостерігається лінійне зростання $W_{\text{ст}}$ (порядок реакції щодо Pd(II) дорівнює 1) при незмінному редокс-потенціалі ($\varphi_{\text{ст}} = 0,62$ В). Велике значення редокс-потенціалу свідчить про те, що при отриманні каталізатора ступінь окиснення Pd^{2+} і Cu^{2+} не змінюється.

Перший порядок щодо Pd(II) встановлений також у випадках каталітичних систем (II) і $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

6.4.2. Вплив вмісту Cu(II) на швидкість реакції. Нами встановлено, що у відсутності CuCl_2 окиснення CO перебігає з незначною швидкістю ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·хв) без встановлення стаціонарного режиму; силікагель при цьому забарвлюється в характерний для паладієвої черні колір. Аналогічну картину спостерігали у ході окиснення етилену киснем у присутності $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{SiO}_2$: стаціонарний режим встановлювався тільки при певному співвідношенні концентрацій хлоридів Pd(II) і Cu(II).

Дані про вплив C_{CuCl_2} на швидкість реакції суперечливі. Так, в одній з робіт при окисненні CO киснем у присутності розчинених комплексів Pd(II) і Cu(II) спостерігали екстремум функції $W = f(C_{\text{CuCl}_2})$, в іншій відзначається, що ця залежність має вигляд кривої з насиченням, а в третій сказано, що зі збільшенням C_{CuCl_2} в системі $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ швидкість окиснення CO не змінюється при $C_{\text{Cu}} > 0,49$ мас. %. Такі відмінності обумовлені не ідентичністю експериментальних умов, а саме співвідношенням PdCl_2 , CuCl_2 і Cl^- .

Зі збільшенням в системі $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ вмісту CuCl_2 в межах від 0 до 2,2 моль/л швидкість окиснення CO досягає максимуму при $C_{\text{CuCl}_2} = 0,44$ моль/л (рис. 6.3), а редокс-потенціал системи φ зростає від 0,52 до 0,65 В. Останнє вказує на те, що в процесі окиснення CO беруть участь іони металів: пара Cu(II)/Cu(I) є відповідальною за редокс-потенціал.

Екстремальний характер функції $W_{\text{ст}} = f(C_{\text{CuCl}_2})$ пояснюється тим, що комплекси PdCl_j^{2-j} більш стійкі, ніж комплекси CuCl_j^{2-j} (табл. 2.1), тому за рахунок CuCl_2 координаційна сфера Pd(II)

насичується хлорид-іонами, що при певному співвідношенні PdCl_2 і CuCl_2 викликає зменшення швидкості реакції.

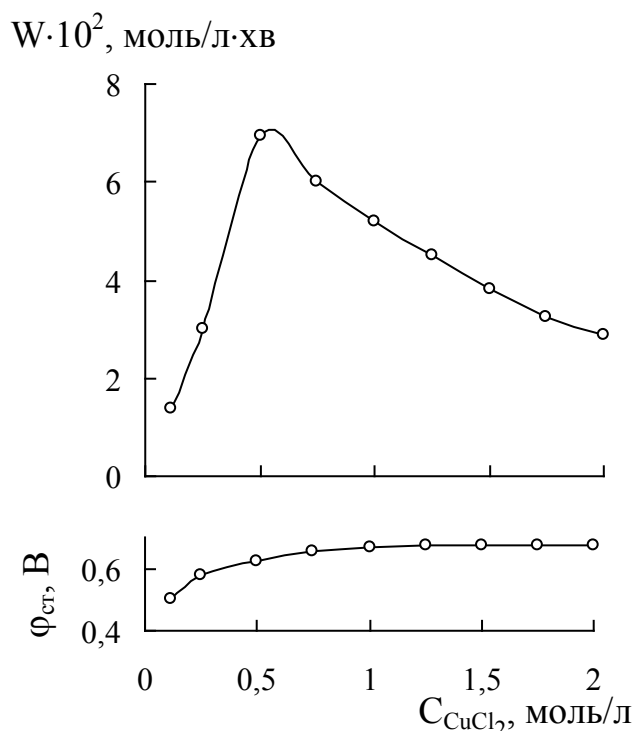


Рис. 6.3. Залежність стаціонарної швидкості ($W_{\text{ст.}}$) реакції окиснення СО киснем у присутності системи $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$ (МСМК) і стаціонарного потенціалу системи ($\phi_{\text{ст.}}$) від C_{CuCl_2} ($\text{C}_{\text{PdCl}_2} = 1,36 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $\text{C}_{\text{CO}} = 6500$ мг/м³; $\text{C}_{\text{O}_2} = 20$ об. %; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05$ г/г; $t = 25$ °С)

6.4.3. Вплив природи лігандів на швидкість реакції

Детальні дослідження впливу природи лігандів, співвідношення термодинамічних активностей лігандів (галогенід-іонів), води та іонів водню ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) на активність комплексів Pd(II) описані у роботах Т. Л. Ракитської зі співавторами.

Зі збільшенням у системі $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$ сумарної концентрації хлорид-іонів в області від 2,26 до 4,26 моль/л $W_{\text{ст}}$ зменшувалася (табл. 6.4). Для того, щоб у більш широких межах варіювати концентрацію хлорид-іонів, замість CuCl_2 використовували $\text{Cu(NO}_3)_2$. Дані табл. 6.4 свідчать про те, що в області від 0,5 до

1,9 моль/л спостерігається максимум залежності $W_{\text{ст.}} = f(C_{\text{Cl}^-})$ при $C_{\text{Cl}^-} = 0,7$ моль/л.

Таблиця 6.4

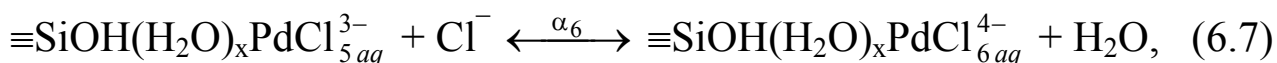
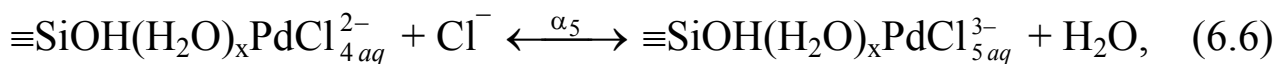
Залежність стаціонарної швидкості ($W_{\text{ст.}}$) окиснення СО киснем від C_{Cl^-} у системах $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$ і $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$

($C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-1}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 0,88$ моль/л; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05$ г/г; $C_{\text{CO}} = 6500$ мг/м³)

C_{Cl^-} , МОЛЬ/Л	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Cl}^-}}$	$W_{\text{ст}} \cdot 10^2$, МОЛЬ/Л·ХВ	$\lg \alpha_j$	Склад активного комплексу; $K_j \cdot 10^2$, с ⁻¹
Система $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$				
2,26	-0,93	5,60	$\lg \alpha_6 = -0,70$	PdCl_5^{3-} $K_5 = 1,94$
2,66	-1,04	4,34		
3,26	-1,18	3,64		
3,66	-1,26	2,72		
4,26	-1,38	1,88		
Система $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$				
0,50	-0,40	7,80	$\lg \alpha_5 = 0,04$	PdCl_5^{3-} $K_5 = 1,94$
0,60	-0,47	9,56	$\lg \alpha_6 = -0,66$	
0,70	-0,52	11,88		
0,90	-0,59	8,50		
1,50	-0,78	7,50		
1,90	-0,88	6,40		

Результати про вплив C_{Cl^-} на $W_{\text{ст.}}$ використовували для визначення складу хлоридних комплексів Pd(II), відповідних за активацію молекули СО. Оскільки внаслідок додавання хлорної кислоти до складу $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$ швидкість реакції окиснення СО не змінювалася, можна стверджувати, що гідроліз поверхневих хлоридних комплексів Pd(II) подавлений завдяки високому у випадку SiO_2 значенню $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (табл. 6.3).

До уваги беремо рівновагу (6.4) і тоді склад хлоридних комплексів Pd(II) залежить від співвідношення $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$: чим менше його значення, тим більш насичені щодо хлорид-іону комплекси Pd(II) утворюються. Зіставлення області варіювання значень $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ (табл. 6.4) з діаграмою розподілу хлоридних комплексів Pd(II) дозволяє встановити, що за умов експерименту в системі $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$ реалізуються рівноваги



а у системі $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$ – лише (6.7).

На утворення у водному розчині комплексів складу $\text{PdCl}_{5\text{aq}}^{3-}$ і $\text{PdCl}_{6\text{aq}}^{4-}$ вказують в деяких роботах, зокрема, у Грінберг А. А., Киселевої Н. В. [1958].

Знайдені з кінетичних даних значення констант стійкості α_5 і α_6 використовували для розрахунку часток нанесених хлоридних комплексів Pd(II) відповідно до рівноваг (6.6) і (6.7) (рис. 6.4).

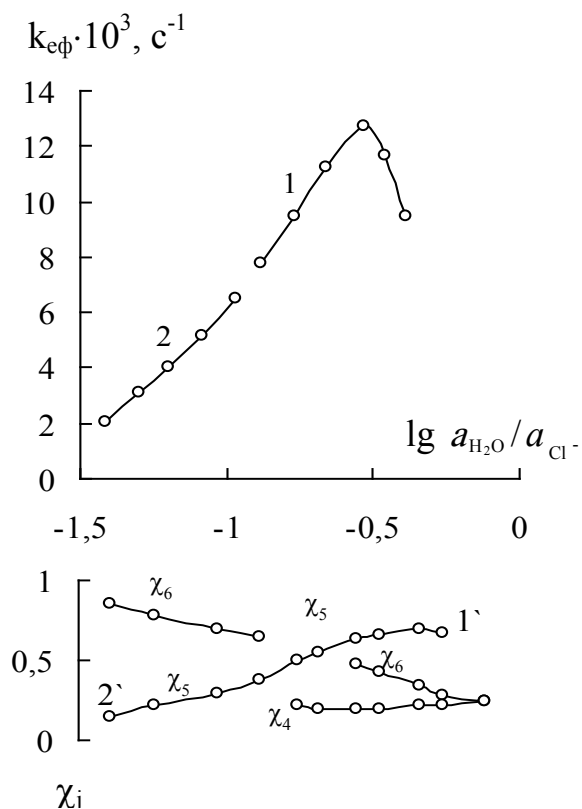
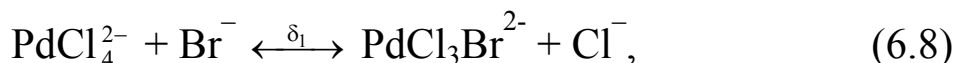


Рис. 6.4. Залежність ефективної константи швидкості ($k_{\text{еф}}$) реакції окиснення CO киснем і частки комплексів PdCl_4^{2-} (χ_4), PdCl_5^{3-} (χ_5), PdCl_6^{4-} (χ_6) від $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ для систем: 1, 1' – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$; 2, 2' – $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O/SiO}_2$

Зі збільшенням $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ частка комплексу PdCl_5^{3-} (χ_5) і $k_{\text{еф}} = W_{\text{ст}}/C_{\text{Pd(II)}}$ змінюються симбатно; зі зростанням частки неактивного комплексу PdCl_6^{4-} (χ_6) ефективна константа швидкості зменшується.

Зі збільшенням вмісту Br^- -іонів в області від 0 до 1,96 моль/л (табл. 6.5) у системі $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-NaBr-H}_2\text{O/SiO}_2$ формуються змішані хлоробромідні комплекси Pd(II) за рахунок послідовного заміщення Cl^- -іонів



Таблиця 6.5

Залежність ефективної константи швидкості ($k_{\text{еф.}}$) окиснення CO киснем від C_{Br^-} у системі $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-NaBr-H}_2\text{O/SiO}_2$

($m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05$ г/г; $C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-1}$; $C_{\text{CuCl}_2} = 0,88$ моль/л; $C_{\text{CO}} = 6500$ мг/м³)

C _{Br⁻} , моль/л	lgC _{Br⁻} /C _{Cl⁻}	k _{эф.} ·10 ³ , с ⁻¹	lg δ _j		Склад активного комплексу; K _j ·10 ² , с ⁻¹
			експер.	літерат.	
0	-	4,88	lg δ ₁ = 1,52	lg δ ₁ = 1,55	PdCl ₃ Br ²⁻ K ₁ =1,2
0,06	-1,54	5,26	lg δ ₂ = 0,89	lg δ ₂ = 1,09	
0,20	-1,06	7,77			
0,33	-0,84	8,31			
0,65	-0,54	5,88			
1,30	-0,24	3,94			
1,96	-0,06	2,16			

Згідно з діаграмою розподілу хлоробромідних комплексів Pd(II) , побудованою з урахуванням рівноваги (6.8)-(6.11) і значень відповідних послідовних констант утворення ($\lg \delta_1 = 1,55 \pm 0,05$;

$\lg \delta_2 = 1,09 \pm 0,07$; $\lg \delta_3 = 0,95 \pm 0,07$; $\lg \delta_4 = 0,55 \pm 0,05$) [Бек М., 1973], у дослідженій області значень $\lg C_{Br^-}/C_{Cl^-}$ від -1,54 до -0,06 переважають комплекси $PdCl_4^{2-}$, $PdCl_3Br^{2-}$, $PdCl_2Br_2^{2-}$.

Виходячи з екстремального характеру функції $k_{ef.} = f(\lg C_{Br^-}/C_{Cl^-})$ (табл. 6.5), впливає, що найбільший внесок у швидкість процесу вносить комплекс складу $PdCl_3Br^{2-}$.

6.4.4. Вплив активності води на швидкість реакції

Дослідження кінетики окиснення СО киснем у присутності нанесених на оксидні носії сполук Pd(II) і Cu(II), а також гетерополікислоти (ГПК) складу $H_7PMoV_4O_{40} \cdot 30H_2O$, свідчать про залежність активності та стабільності каталізатора від вмісту води (m_{H_2O}).

Показано, що зі збільшенням m_{H_2O} швидкість окиснення СО на каталізаторі $K_2PdCl_4-CuCl_2-KCl-KBr-H_2O/TЗК-М$ проходить через максимум, а на каталізаторі $PdCl_2-CuCl_2/Al_2O_3$ – знижується. У системі $PdCl_2-ГПК/SiO_2$ зі збільшенням вологості ГПС до 100% швидкість окиснення СО спочатку зростає, а потім не змінюється. Інші приклади: у присутності каталізаторів $PdCl_2/AB$ і $PdSO_4-H_2SO_4/AB$ зі збільшенням парціального тиску парів води в ГПС константа швидкості окиснення етилену зростає, а у присутності $PdCl_2-CuCl_2/SiO_2$ проходить через максимум при $P/P_0 = 0,12$.

Вплив парів води на активність каталітичних систем пов'язують з адсорбційними властивостями носіїв. У результаті адсорбції парів води, з одного боку, через погану розчинність СО або C_2H_4 може погіршуватися доступ до активних центрів каталізатора, а з іншого – відбуватися перерозподіл компонентів на поверхні розділу фаз. Наприклад, $PdCl_2$ залишається закріпленим на поверхні, а ГПК переходить в об'єм рідкої фази. На думку деяких дослідників [Golodov V. A. et al., 1977], окиснення СО з використанням нанесених комплексів Pd(II) і Cu(II) здійснюється за механізмом спільного (гомогенного і гетерогенного) каталізу, так що стадія відновлення Pd(II) перебігає в тонкій плівці води, тоді як стадія реокиснення Pd^0 –

гетерогенно, з активацією O_2 на поверхні. Однак, при такому підході залишаються незрозумілими багато питань і, зокрема, характер впливу парціального тиску парів води на швидкість реакцій окиснення CO і C_2H_4 .

На нашу думку, під впливом адсорбованої води, термодинамічна активність і протолітична здатність якої залежать від природи носія, змінюється склад нанесених комплексів.

На рис. 6.5 наведено приклад складного впливу активності води на ефективну константу швидкості окиснення CO киснем у присутності каталізаторів, що мають однаковий компонентний склад $K_2PdCl_4-CuCl_2-KCl-NaBr-H_2O$, але нанесених на різні носії.

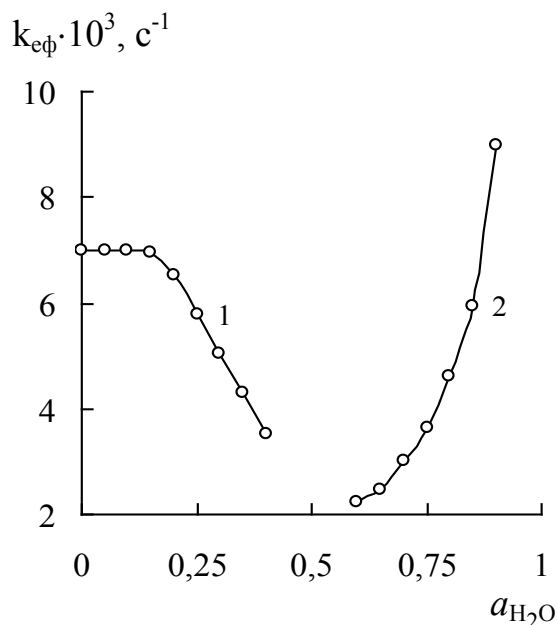


Рис. 6.5. Вплив активності води (a_{H_2O}) на ефективну константу швидкості (k_{eff}) реакції окиснення CO киснем у присутності систем $K_2PdCl_4-CuCl_2-KCl-NaBr-H_2O/SiO_2$ (MCM) (1) і $K_2PdCl_4-CuCl_2-KCl-NaBr-H_2O/TЗК-М$ (2), які різняться параметрами:

$C_{Pd(II)}/C_{Cu(II)}$: 1 – 0,15; 2 – 0,06; $\lg C_{Br^-}/C_{Cl^-}$: 1 – (-1,06); 2 – (-0,40); $a_{H_3O^+}$: 1 – $4 \cdot 10^{-3}$; 2 – $2 \cdot 10^{-5}$ ($C_{CO} = 6500 \text{ мг/м}^3$; $C_{O_2} = 20 \text{ об. \%}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

При детальному аналізі цих даних враховували: співвідношення C_{Br^-}/C_{Cl^-} , від якого залежить розподіл однорідних ($PdCl_4^{2-}$, $PdBr_4^{2-}$) і хлоробромідних ($PdCl_3Br^{2-}$, $PdCl_2Br_2^{2-}$, $PdClBr_3^{2-}$) комплексів;

посилення під впливом координованої молекули СО гідролізу аквагалогенідних комплексів Pd(II); зсув праворуч рівноваги (6.4), чому сприяє зниження активності води носієм; вплив активності іонів водню і води на рівновагу (6.4).

В табл. 6.6 наведені результати аналізу процесів комплексоутворення на носіях ТЗК-М і SiO₂(МСМ) (рівноваги (6.12)-(6.14)), розрахунку констант рівноваги (γ_3 , γ_4 і δ_4) і кінетичних констант (K_2 , K_4), які характеризують активність комплексів встановленого складу. Видно, що в залежності від природи носія формуються різні за складом комплекси Pd(II), при цьому комплекс Pd(OH)₂Br₂²⁻/ТЗК-М вдвічі більш активний ніж комплекс PdClBr₃²⁻/SiO₂(МСМ).

Таблиця 6.6

Порівняльна характеристика нанесених на ТЗК-М і SiO₂(МСМ) змішаних комплексів Pd(II) у реакції окиснення СО
(умови рис. 6.5)

Рівновага	$\lg \gamma_j$	Склад активного комплексу; $K_j \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-NaBr-H}_2\text{O/SiO}_2$ (MCM)		
$\text{Pd(OH)ClBr}_2^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xleftarrow{\gamma_4} \text{PdClBr}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (6.12)$	$\lg \gamma_4 = 3,0$	PdClBr_3^{2-} $K_4 = 0,98$
$\text{PdClBr}_3^{2-} + \text{Br}^- \xleftarrow{\delta_4} \text{PdBr}_4^{2-} + \text{Cl}^- \quad (6.13)$		
$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/(a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-})$ от 2,9 до 3,3		
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl-NaBr-H}_2\text{O/T3K-M}$		
$\text{Pd(OH)}_2\text{Br}_2^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xleftarrow{\gamma_3} \text{Pd(OH)Br}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (6.14)$	$\lg \gamma_3 = 5,0$	$\text{Pd(OH)}_2\text{Br}_2^{2-}$ $K_2 = 1,96$
$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/(a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-})$ от 5,0 до 4,0		

6.4.5. Загальні уявлення про механізм окиснення СО киснем в присутності закріплених Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів

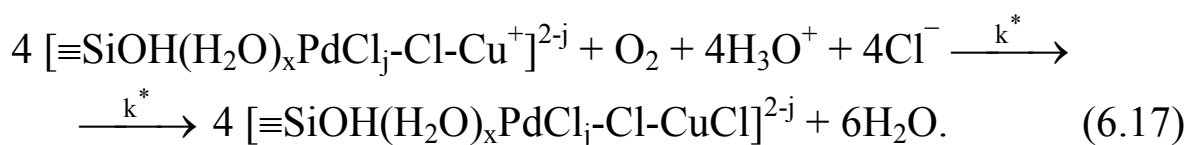
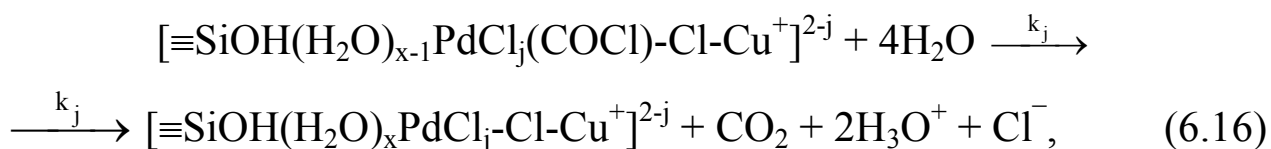
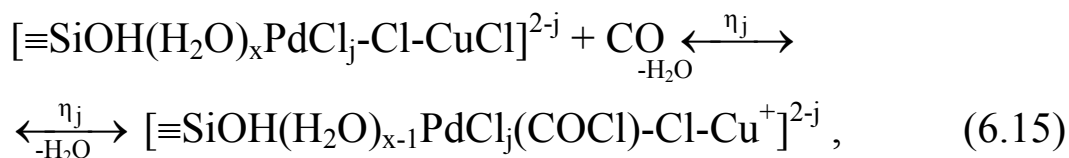
З аналізу власних і літературних даних випливає ряд аналогій у кінетиці окиснення СО киснем у присутності нанесених і розчинених

комплексів Pd(II) і Cu(II), а саме: перший порядок щодо Pd(II) (відновлена форма Pd⁰ не каталізує процес); залежність швидкості реакції від вмісту хлориду Cu(II), співвідношення Pd(II) і Cu(II), а також природи лігандів у координаційній сфері Pd(II) і Cu(II). У зв'язку з цим запропоновані нами механізми базуються на відомих уявленнях про окиснення СО киснем у рідкій фазі, яке каталізується комплексами Pd(II) і Cu(II). Предметом дискусії в зазначених роботах є визначення ролі носія в здійсненні стадій складної реакції.

Виходячи із наведених у розд. 6.4.1-6.4.4 результатів, можливо кількісно врахувати вплив природи носія, вмісту галогенід-іонів і води на склад комплексних сполук Pd(II), що дозволяє під час обговорення механізму реакції відобразити участь комплексів певного складу. Як приклад розглянемо механізм окиснення СО у присутності нанесених на SiO₂ (MCM) хлоридних комплексів Pd(II) і Cu(II). Основні кінетичні закономірності викладено в розділах 6.4.1-6.4.4: встановлені перший порядок реакції щодо Pd(II), залежність швидкості реакції від C_{CuCl₂}, що проходить через максимум, складний характер впливу C_{Cl⁻}. Крім того, реакція має перший порядок щодо СО в області C_{СО} від 4930 до 9560 мг/м³ і нульовий порядок щодо кисню в області C_{O₂} від 0,3 до 20 об. %.

У ході обговорення механізму реакції виходили з того, що в процесі отримання каталізатора формується біядерний комплекс $[\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{PdCl}_j\text{-Cl-CuCl}]^{2-j}$ (число хлорид-іонів, координованих Pd(II), визначається конкретними умовами, див. табл. 6.4), на користь існування якого можна привести наступні факти: 1) без комплексів Pd(II) процес не здійснюється, 2) без комплексів Cu(II) реакція в стаціонарному режимі не перебігає, 3) максимум каталітичної активності спостерігається при певному співвідношенні Pd(II)/Cu(II), 4) функціональна група $\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x$ переважно координує Pd(II), 5) спектральними методами доведено утворення у розчинах біядерних комплексів Pd(II) і Cu(II) з галогенідним містком.

З урахуванням викладеного основні стадії реакції окиснення СО киснем, які каталізуються хлоридними біядерними комплексами Pd(II)-Cu(II), можна представити наступним чином:



Згідно зі стадією (6.15), Pd(II) координує та активує молекулу СО; у результаті внутрішньосферного редокс-розпаду CuCl_2 виділяє атомарний хлор, який електрофільно атакує молекулу СО і π -комплекс перетворюється в σ -комплекс, що розпадається згідно з (6.16) з виділенням CO_2 . Каталізатор відновлюється згідно зі стадією (6.17), відповідно до якої Cu(I) перетворюється в Cu(II). Швидкість складного каталітичного процесу визначається редокс-розпадом проміжного комплексу на стадії (6.16), тому емпіричний закон швидкості запишеться так:

$$W = k_j [\text{PdCl}_j(\text{COCl})\text{-Cl-Cu}^+].$$

З урахуванням рівноважної стадії (6.15) рівняння перепишеться у вигляді

$$W = k_j \eta_j \sigma_j Z_j [\text{PdCl}_j^{2-j}] [\text{CuCl}_2] C_{\text{CO}}, \quad (6.18)$$

де Z_j – константа рівноваги реакції формування біядерного хлоридного Pd(II)-Cu(II)-комплексу на поверхні силікагелю.

Оскільки швидкість стадії (6.16) при незмінних C_{CuCl_2} і C_{CO} залежить від часток активних комплексів Pd(II), рівняння (6.18) можна спростити:

$$k_{\text{еф}} = W/C_{\text{Pd(II)}} = \sum_{j=0}^n K_j \chi_j, \quad (6.19)$$

де $K_j = k_j \eta_j \sigma_j Z_j A$ – константа, яка характеризує парціальну каталітичну активність хлоридних комплексів Pd(II) певного складу; $A = C_{\text{CO}} C_{\text{CuCl}_2}$; χ_j – частка активного комплексу.

У кожному конкретному випадку в залежності від характеру зміни $k_{\text{еф}}$ і складу комплексів Pd(II) рівняння (6.19) уточнюється. Так, наприклад, за даними табл. 6.4 активним є комплекс PdCl_5^{3-} і тоді рівняння (6.19) для ефективної константи швидкості приймає вигляд:

$$k_{\text{еф.}} = K_5 \chi_5.$$

6.5. Вплив фізико-хімічних характеристик природних носіїв на активність Pd(II)-Cu(II)–каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю

В розд. 3.3 розглянуто найбільш важливі фактори, що впливають на процеси формування металокомплексів на поверхні природних носіїв. Це безумовно позначається на каталітичній активності комплексів в реакції окиснення монооксиду вуглецю. Наведемо деякі приклади.

6.5.1. Вплив співвідношення Si/Al в базальтовому туфі на активність Pd(II)-Cu(II)–каталізатора

Найбільш діючим способом зміни фізико-хімічних властивостей природних сорбентів є їх обробка мінеральними кислотами (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄). Розглянемо на прикладі трьох зразків базальтового туфу (БТ) зміну їх хімічного складу в результаті кислотно-термальної активації зразків.

Базальтовий туф у перерахунку на оксиди характеризується наступним усередненим хімічним складом у мас. %: SiO₂ – 67,25; Al₂O₃ – 12,92; Fe₂O₃ – 11,96; MgO – 7,00; Na₂O – 4,87; CaO – 2,79; TiO₂ – 1,98; K₂O – 1,48; SO₃ – 0,30; MnO – 0,17; P₂O₅ – 0,14.

У табл. 6.7 наведені результати хімічного аналізу зразків базальтового туфу родовищ Полоцьке II – П-БТ(1) і П-БТ(1)* і Берестовецьке – П-БТ(2). У всіх зразках аналізували вміст SiO₂,

Таблиця 6.7

Результати хімічного аналізу зразків базальтового туфу

Зразок	Сумарна тривалість обробок, год.	Вміст, мас. %					Масове співвідношен ня Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Співвідношення SiO ₂ /Al ₂ O ₃		S _{пит} , м ² /Г
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂		масове	мольне	
Родовище Полоцьке II, глибина залягання – 50-70 м, умовне позначення туфу: природного – П-БТ(1), кислотно-модифікованого – Н-БТ(1)										
П-БТ(1)	0	68,44	12,82	10,14	0,17	1,98	1,3	5,3	9,1	17,0
Н-БТ(1)-3	3	69,16	12,54	9,82	-	-	1,3	5,5	9,4	30,0
Н-БТ(1)-6	6	70,56	11,93	9,02	-	1,30	1,3	5,9	10,1	30,0
Н-БТ(1)-9	9	74,02	9,68	8,28	-	-	1,2	7,6	13,0	29,0
Н-БТ(1)-12	12	75,62	8,74	6,48	-	-	1,3	8,6	14,7	27,0
Н-БТ(1)-15	15	78,74	7,09	5,61	-	-	1,3	11,1	18,9	27,0
Родовище Полоцьке II, глибина залягання – 20-30 м, умовне позначення туфу: природного – П-БТ(1)*, кислотно-модифікованого – Н-БТ(1)*										
П-БТ(1)*	0	63,62	19,60	10,49	0,12	1,82	1,9	3,2	5,6	18,0
Н-БТ(1)*-3	3	68,40	14,49	9,64	-	-	1,5	4,7	8,1	-
Н-БТ(1)*-6	6	73,20	9,42	8,50	0,09	1,24	1,1	7,8	13,3	54,0
Н-БТ(1)*-9	9	76,59	8,21	7,66	-	-	1,1	9,3	16,0	-
Н-БТ(1)*-12	12	78,89	6,82	6,12	-	-	1,1	11,6	19,6	-
Н-БТ(1)*-15	15	81,21	5,60	5,34	-	-	1,0	14,5	27,0	-
Родовище Берестовецьке, умовне позначення туфу: природного – П-БТ(2), кислотно-модифікованого – Н-БТ(2)										
П-БТ(2)	0	58,79	18,51	7,90	0,52	1,34	2,3	3,2	5,4	25,0
Н-БТ(2)-6	6	72,30	10,10	6,4	-	0,92	1,6	7,2	12,2	40,0

Al_2O_3 , Fe_2O_3 , у деяких – визначали також MnO і TiO_2 . Видно, що необроблені зразки БТ відрізняються вмістом Al_2O_3 ; мольне співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ найбільш високе для П-БТ(1) і практично однакове для П-БТ(1)* і П-БТ(2). Зразок П-БТ(2) помітно відрізняється підвищеним вмістом MnO і зниженим вмістом Fe_2O_3 і TiO_2 .

У кислотно-модифікованих зразках зменшується вміст Al_2O_3 і Fe_2O_3 ; їх масове співвідношення практично не змінюється у випадку П-БТ(1), а у випадку П-БТ(1)* стабілізується після шістьох годин обробки кислотою. Мольне співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, від якого залежать багато фізико-хімічних властивостей природних цеолітів, для вивчених зразків зростає зі збільшенням кратності кислотної обробки.

Слід звернути увагу на різке підвищення співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ після першої кислотної обробки у випадку П-БТ(1)* і П-БТ(2), що може бути обумовлено більшим вмістом алюмінію у складі зразків цього мінералу, більш доступного для взаємодії з кислотою (це можуть бути зовнішні атоми, не зв'язані в цеолітовий каркас).

Виходячи з даних табл. 6.7, можна також зробити висновок, що кислотна обробка змінює не тільки хімічний склад зразків БТ, але й величину їх питомої поверхні, при цьому зростання $S_{\text{пит}}$ майже вдвічі відбувається після першої тригодинної обробки. На прикладі П-БТ(1) видно, що наступні обробки кислотою мало впливають на цей параметр.

Як приклад на рис. 6.6 продемонстровано вплив мольного співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, яке зростає внаслідок збільшення сумарної тривалості кислотної обробки базальтового туфу (зразка П-БТ(1)), на кінетичні параметри реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем у присутності композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/БТ(1)}$.

Так, окиснення CO у присутності $\text{Pd(II)-Cu(II)/П-БТ}$ відбувається з малою швидкістю та низьким ступенем перетворення монооксиду вуглецю, а через 90 хв. ці показники знижуються до нуля. Однак, уже при першій кислотній обробці БТ різко змінюються властивості складної системи, що впливає на кінетику процесу: приблизно через 50 хв. швидкість реакції стає сталою ($W_{\text{ст}}$), а ступінь перетворення

СО у стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$) – рівним 84%. Максимальну активність виявляє зразок Pd(II)-Cu(II)-Br⁻/Н-БТ(1)-9, причому, при $\eta_{\text{ст}} = 96\%$, що досягається в цьому випадку, кінцева концентрація СО нижче ГПК для робочої зони (20 мг/м³). Подальше кислотне модифікування туфу веде до зниження активності композиції.

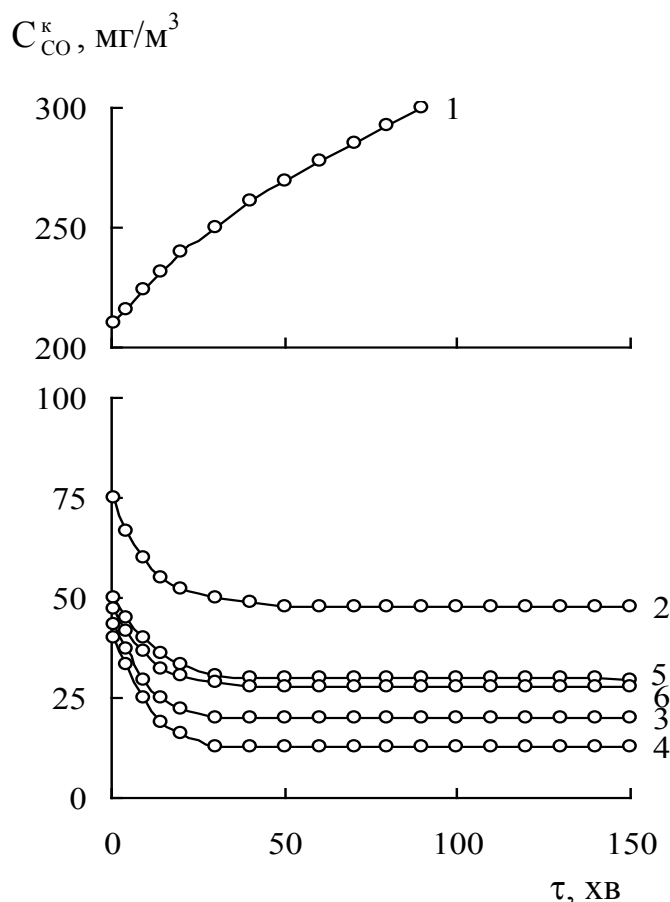


Рис. 6.6. Зміна $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі у ході окиснення СО киснем у присутності $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/БТ(1)}$ при різних значеннях мольного співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в БТ:
 1 – 9,1 (П-БТ(1)), 2 – 9,3 (Н-БТ(1)-3), 3 – 10,1 (Н-БТ(1)-6), 4 – 13,0 (Н-БТ(1)-9), 5 – 14,7 (Н-БТ(1)-12), 6 – 18,9 (Н-БТ(1)-15)
 ($C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;
 $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 300$ мг/м³; $d_3 = 0,75$ мм; $U = 4,2$ см/с)

6.5.2. Вплив фазового складу сорбентів на активність Pd(II)-Cu(II)–каталізатора

Для досягнення стійких і відтворюваних каталітичних властивостей природні матеріали підлягають попередній спеціальній обробці, в результаті якої збільшується до 70 мас. % вміст основної

фази, а також змінюються її фізико-хімічні і структурні властивості. При цьому увага дослідників, головним чином, зосереджена на вивченні кислотних та іонообмінних властивостей, а також структурних характеристик (питома поверхня і пористість) і їх впливу на активність каталізаторів. Проте в процесі, наприклад, кислотної обробки природних матеріалів відбувається не лише активування основної фази, але і зміна співвідношення фаз, а також кристалічності зразків. Як правило, вміст домішкових оксидних фаз (гематиту, рутилу та ін.) зменшується, але збільшується вміст фази аморфного кремнезему, якому приписують, зокрема, збільшення адсорбційної ємності бентоніту і каталітичної активності композиції ZnCl_2 /бентоніт. При цьому в останньому випадку найкращий каталітичний ефект досягається при оптимальному співвідношенні основної активованої фази монтморилоніту (Монт) і аморфного кремнезему, що утворюється. Відомо, що адсорбційні властивості природних цеолітів у відношенні до SO_2 також визначаються вмістом основної фази, наприклад, клиноптилоліту (Кл) і додаткової фази морденіту (Морд).

Наведемо приклад впливу фазового складу базальтового туфу на каталітичну активність нанесених комплексів Pd(II) і Cu(II) в реакції окиснення CO .

Особливістю базальтового туфу є його поліфазність. Усереднений фазовий склад містить не менше семи мінералів у такому співвідношенні (мас. %): клиноптилоліт і морденіт (35-40), монтморилоніт (30-40), а також α -кварц, польовий шпат, гематит, рутил та ін. Оскільки формування купрум-паладієвих комплексів на поверхні кислотно-оброблених базальтових туфів відбувається на усіх фазах, то каталітична активність цих комплексів є сумарною і визначається не лише співвідношенням фаз, але і внеском кожної фазової системи. Для встановлення внеску основних фаз в загальну каталітичну активність були виготовлені кислотно-оброблені (3М HNO_3 , 100 °С, 6 год) зразки клиноптилоліту, морденіту і монтморилоніту – Н-Кл, Н-Морд, Н-Монт. Дані, що характеризують окиснення CO киснем у

присутності комплексів купруму(II) і паладію(II), закріплених на монофазних (Н-Монт, Н-Кл, Н-Морд) і поліфазних (Н-БТ) носіях, показані на рис. 6.7.

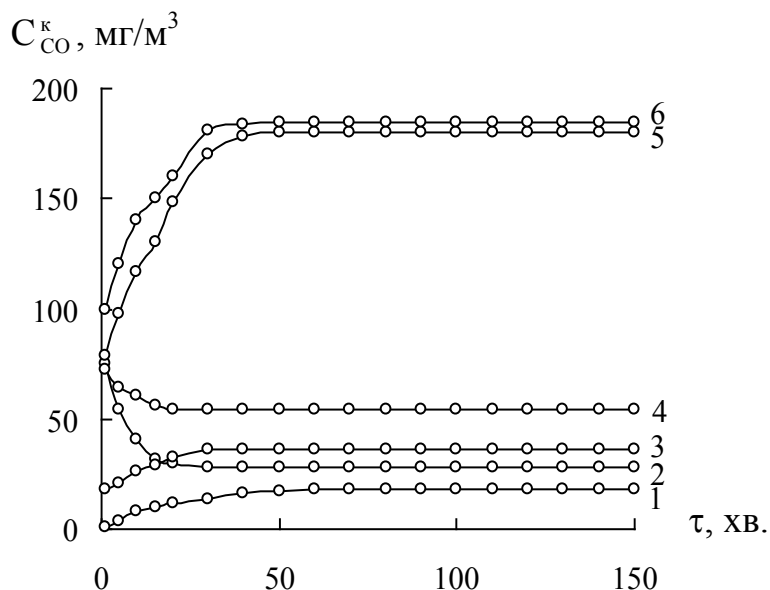


Рис. 6.7. Зміна C_{CO}^k у часі в процесі окиснення СО киснем у присутності Pd(II) і Cu(II), закріплених на кислотномодифікованих носіях: 1 – Н-Монт; 2 – Н-БТ(1); 3 – Н-БТ(1)*; 4 – Н-БТ(2); 5 – Н-Морд; 6 – Н-Кл
 $(C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г};$
 $C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; d_3 = 0,75 \text{ мм}).$

Можна відмітити, що в кожному випадку окиснення СО при постійній лінійній швидкості газоповітряного потоку здійснюється в стаціонарному режимі. Найбільшу каталітичну активність виявляють купрум-паладієві комплекси на Н-Монт: кінцева концентрація СО складає всього 18 мг/м³ ($\eta = 94\%$), що нижче гранично припустимої концентрації для робочої зони ($ГПК_{CO} = 20 \text{ мг/м}^3$).

Низьку каталітичну активність демонструють купрум-паладієві комплекси, закріплені на Н-Кл і Н-Морд; ступінь перетворення монооксиду вуглецю складає лише 38-40%. Для зразків каталізаторів на основі БТ зниження каталітичної активності комплексів Pd(II) і Cu(II) корелює зі зменшенням вмісту фази Монт у ряді Н-БТ(1) (38%) > Н-БТ(1)* (22%) > Н-БТ(2) (12,5%).

6.5.3. Вплив конкурентної адсорбції іонів Cu(II) і Pd(II) на активність каталізаторів $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-БТ}$

Фазові складові базальтового туфу (Кл, Морд, Монт) характеризуються вибірковістю по відношенню до іонів металів.

Серед двозарядних катіонів купрум(II) за селективністю уступає тільки Pb^{2+} і Ba^{2+} . Тому слід було очікувати, що барій(II) буде конкурувати з купрумом(II) за центри адсорбції, наприклад, зразків H-БТ(1)^*-6 , що в результаті відобразиться на активності систем $\text{Pd(II)-Cu(II)-Ba(II)/H-БТ(1)}^*-6$ в реакції окиснення CO киснем.

Зразки $\text{Cu(II)/H-БТ(1)}^*-6$, отримані методом адсорбції з розчину $\text{Cu(NO}_3)_2$ з однаковим вмістом купруму(II) ($2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г), після сушки при 110°C до постійної маси розміщували в термостатованій посудині з розчинами $\text{Ba(NO}_3)_2$ різної концентрації від $1,1 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, і при струшуванні протягом 4 годин здійснювали десорбцію купруму(II). На рис. 6.8 наведені дані, які демонструють зміну рівноважної концентрації Cu(II) залежно від початкової концентрації барію(II) у розчині.

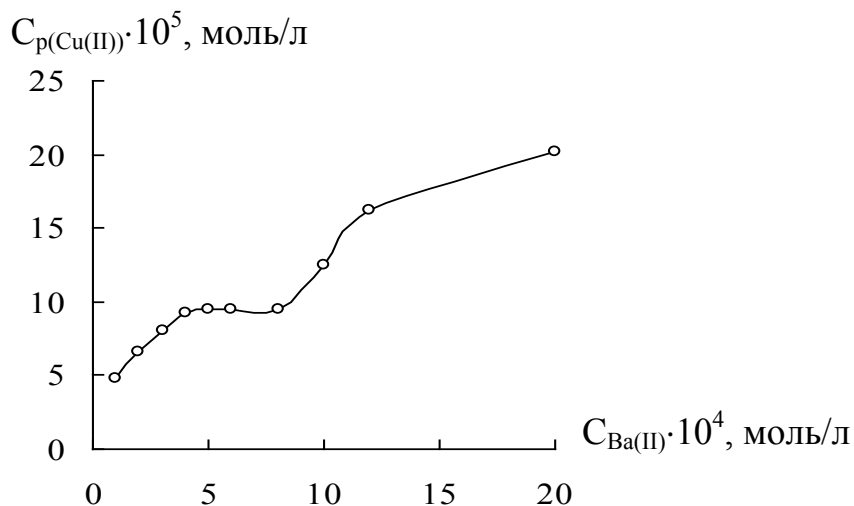


Рис. 6.8. Вплив початкової концентрації Ba(II) у розчині на десорбцію купруму(II) зі зразків $\text{Cu(II)/H-БТ(1)}^*-6$, що містять $2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г купруму(II)

Видно, що десорбція купруму(II) зі збільшенням $C_{\text{Ba(II)}}$ здійснюється складним чином. Перегини на десорбційній кривій

підтверджують неоднорідність центрів адсорбції зразків Н-БТ(1)*-6 щодо Cu(II). Ними можуть бути некаркасні (зовнішні) $\equiv\text{AlOH}$, $\equiv\text{SiOH}$ і бренстедовські OH-групи $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$. Наявність саме цих центрів обумовлює специфічність взаємодії паладію(II) і купруму(II) з поверхнею базальтових туфів.

Кінетичні дослідження підтвердили вплив Ва(II) на локалізацію Cu(II), а таким чином, в цілому на активність каталізатора.

На рис. 6.9 наведені дані про зміну $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі в ході окиснення СО киснем у присутності зразків $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-Va}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$, в яких вміст нітрату барію варіювали від 0 до $3,24 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Видно, що зі збільшенням $C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$ зростає $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у стаціонарному режимі, а при $C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 3,24 \cdot 10^{-4}$ моль/г, що приблизно в 10 разів перевищує вміст Cu(II) і Pd(II), стаціонарне окиснення монооксиду вуглецю відсутнє.

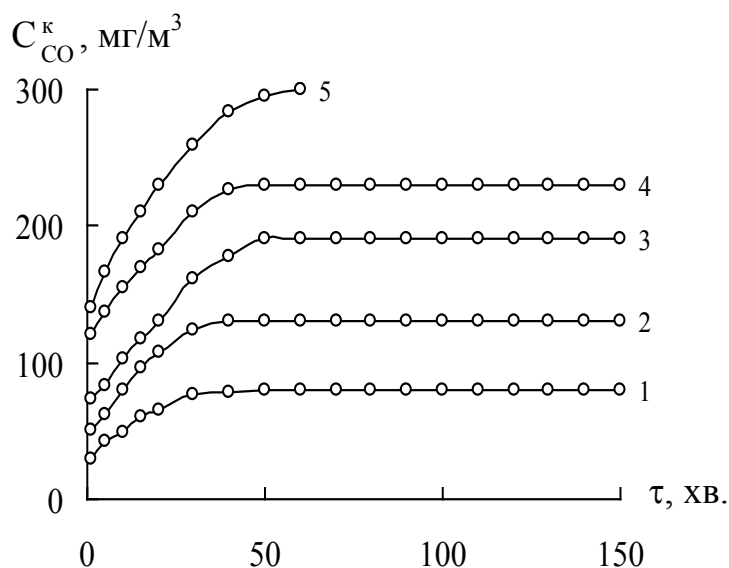


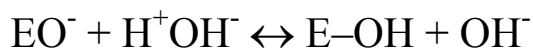
Рис. 6.9. Зміна $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі у ході окиснення СО киснем при різному вмісті нітрату барію у зразках $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-Va}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$: $C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot 10^5$, моль/г:

1 – 0; 2 – 2,9; 3 – 10,8; 4 – 15,6; 5 – 32,4

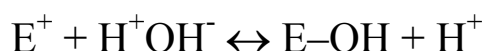
($C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^{\text{н}} = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм)

6.5.4. Вплив протолітичних властивостей бентонітів на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/Бент

Протолітичні властивості сорбентів обумовлені наявністю основних та кислотних центрів Льюїса та перебігом наступних реакцій за кислотним



або основним



механізмами.

Експериментально визначають рН суспензії у рівноважному стані (рН_s). В табл. 6.8 наведені дані про фізико-хімічні характеристики зразків природних бентонітів з різних родовищ і зразка після кислотно-термальної активації. З наведених результатів видно, що зразки бентонітів суттєво відрізняються за значеннями рН_s. Характерно те, що навіть м'яка обробка азотною кислотою зразку П-Бент(Д) викликає зниження рН_s фактично на п'ять одиниць рН. Такі компоненти каталізатора, як Pd(II) і Cu(II), змінюють своє лігандне оточення залежно від рН середовища, що впливатиме на реакційну здатність їх комплексів.

Таблиця 6.8

Вміст основних компонентів і рН суспензій бентонітів

Зразок	Вміст основних компонентів, мас. %			рН _s	Примітка
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
П-Бент(Д)	49,6	13,5	7,2	8,75	Дашуковське родовище (Черкаська обл.) ТУ У14.2-00223941-006:2010
П-Бент(Г)	60,5	12,5	5,0	3,96	Горбське родовище (Закарпатська обл.) ТУ У 26.8 05792908.005: 2005
П-Бент(К)	50,0	18,5	7,6	6,27	Кіровоградська обл. ТУ У 14.2-23231149-001-2002
Н-Бент(Д)-1	52,8	12,5	5,9	3,64	Бентоніт Дашуковського родовища, оброблений 1М HNO ₃ протягом однієї години при кип'ятінні

Результати кінетичних досліджень зразків каталізатора окиснення монооксиду вуглецю з використанням вказаних форм бентонітів представлені на рис. 6.10.

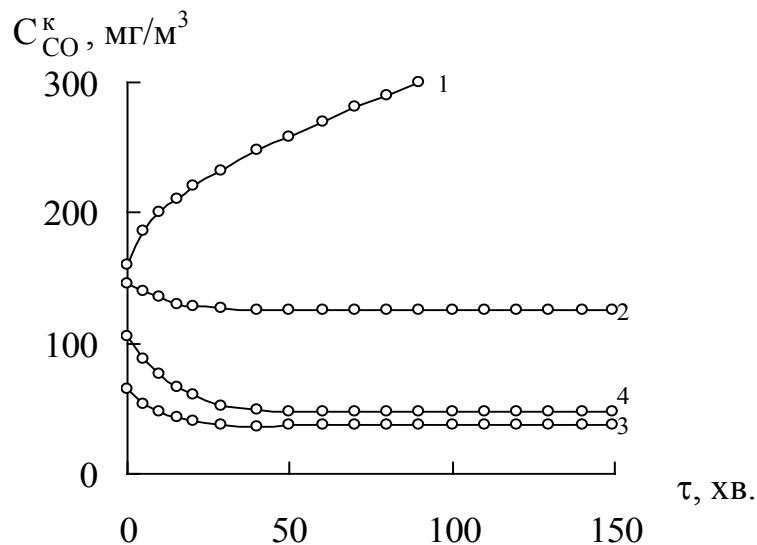


Рис. 6.10. Зміна C_{CO}^k у часі у ході окиснення СО киснем у присутності зразків каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O$ /Бент:
 1 – П-Бент(Д); 2 – П-Бент(К); 3 – П-Бент(Г); 4 – Н-Бент(Д)-1
 ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/Г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³)

Видно, що комплекси Pd(II) і Cu(II), закріплені на П-Бент(Д), для якого маємо найвище значення рН_s, неактивні в реакції: через 100 хв досягається початкова концентрація монооксиду вуглецю в газоповітряній суміші. Але після кислотно-термальної активації рН суспензії зазначеного бентоніту різко знижується, а біметальний каталізатор виявляє майже однакову активність з каталізатором на основі П-Бент(Г) (крива 3).

6.5.5. Оптимізація способу нанесення комплексів Pd(II) і Cu(II) на природні носії

Нанесення металокомплексів, як правило, здійснюють методами адсорбції або імпрегнування. Показано, що зі змішаного розчину, що містить K_2PdCl_4 і CuX_2 ($X = Cl^-, NO_3^-$), зразки П-БТ і Н-БТ вибірково адсорбують купрум(II). Більш того, відомо, що сорбція Pd(II) з хлоридних і нітратних розчинів природними цеолітами (морденіт, клиноптилоліт) перебігає складним чином, наприклад, при рН 2–6 і $C_{Cl^-} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л паладій(II) зовсім не адсорбується

клинотилолітом. Застосування адсорбційного методу ускладнюється ще й тим, що до складу композиції входять бромід-іони, здатні впливати на адсорбцію як Cu(II) , так і Pd(II) . Враховуючи сказане, застосування адсорбційного методу для отримання Pd(II)-Cu(II) -композицій можна вважати недоцільним.

Імпрегнування носія з урахуванням його вологості здійснювали в одну стадію. Якщо взяти до уваги структурні та фізико-хімічні особливості природних сорбентів, слід було очікувати, що одним з важливих факторів, що впливають на активність складних систем, є досягнення рівномірного розподілу компонентів, що особливо утрудняється зі збільшенням розміру зерен носія. У зв'язку з цим зразки після їх імпрегнування витримували в закритих чашках Петрі впродовж 20 годин. Після такого "дозрівання" зразки сушили до сталої маси. На прикладі застосування кислотного-модифікованого базальтового туфу (рис. 6.11) видно, що композиція, час "дозрівання" якої було збільшено до 20 годин, забезпечувала майже дворазове зниження $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у стаціонарному режимі в порівнянні зі свіжо отриманим зразком.

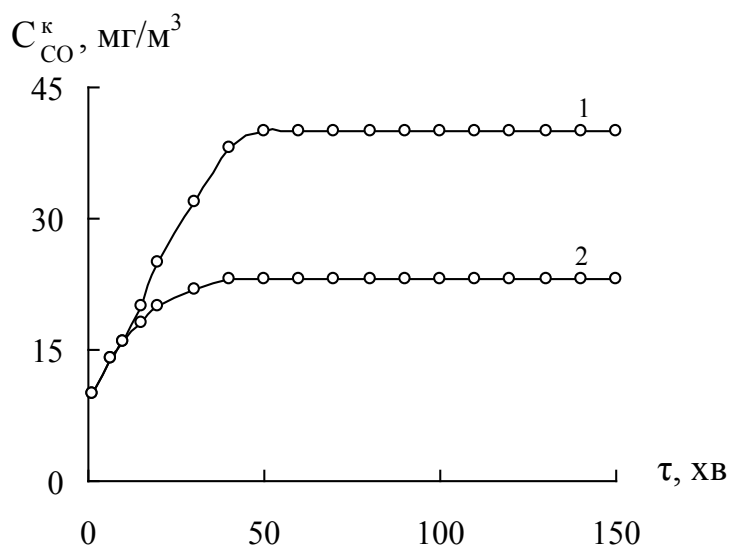


Рис. 6.11. Зміна $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі у ході окиснення СО киснем у присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*\text{-12}$: 1 – каталізатор сушили відразу після імпрегнування; 2 – каталізатор «дозрівав» впродовж 20 годин ($C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 300$ мг/м³; $d_3 = 1,5$ мм; $U = 4,2$ см/с)

Зразок, витриманий після імпрегнування впродовж 24 годин, помітно не підвищував своєї активності. Для інших носіїв також дотримувалися такої методики, що дозволило отримати зразки каталізаторів з добре відтворювальними властивостями в реакції окиснення СО киснем.

Контрольні питання до розділу 6

1. Охарактеризуйте санітарно-хімічні норми відносно монооксиду вуглецю та механізм його токсичної дії.
2. Наведіть найбільш поширені джерела викидів монооксиду вуглецю в атмосферу.
3. За методом молекулярних орбіталей охарактеризуйте хімічний зв'язок в молекулі СО; назвіть основні параметри зв'язку.
4. Поясніть вклад σ - і π -зв'язків в активацію молекули СО при утворенні карбонілів з d-металами.
5. Як донорні та акцепторні ліганди у складі комплексів d-металів впливають на активацію молекули СО?
6. Поясніть вплив реакційного середовища на склад галогенідних комплексів паладію(II).
7. Чому при сприятливих термодинамічних умовах реакція окиснення СО киснем відбувається або при високих температурах, або в присутності каталізаторів?
8. Охарактеризуйте оптимальні фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості носіїв, які використовують для закріплення комплексів паладію(II) та купруму(II).
9. Які докази того, що під час закріплення комплексів паладію(II) та купруму(II) їх ступінь окиснення не змінюється?
10. Наведіть типові кінетичні закономірності окиснення монооксиду вуглецю в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/носій.
11. Які особливі властивості природних матеріалів треба враховувати при розробці купрум-паладієвих каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю?

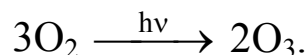
12. Обґрунтуйте постадійний та внутрішньосферний механізми окиснення CO киснем у присутності купрум-паладієвого каталізатора.

7. МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ РОЗКЛАДУ ОЗОНУ

7.1. Загальні відомості про джерела забруднення повітря озоном

Озон (O_3) – безбарвний газ, надзвичайно токсична речовина з різким запахом; 1 класу небезпеки, гранично припустима концентрація якого в повітрі робочої зони ($ГПК_{р.з.}$), середньодобова ($ПДК_{с.д.}$) для повітря населених місць становить відповідно 0,1 і 0,003 мг/м³. Токсичність визначається сильними окисними властивостями озону та радикалів, які генеруються в ході реакцій. Особливо вразливими є легені, у яких під дією озону змінюється активність ряду ферментів, порушується співвідношення нуклеїнових кислот, виникає фіброз і хронічна пневмонія.

Джерела виділення озону в атмосферу в результаті діяльності людини різноманітні. Враховуючи масштаби зварювального виробництва та зайнятість у ньому робочого персоналу, дамо коротку характеристику джерел виділення озону у різних зварювальних технологіях. Озон утворюється в результаті впливу на кисень повітря електричних розрядів, високої температури і УФ-випромінювання дуги. Концентрація озону і швидкість його виділення в атмосферу залежать від матеріалу, що зварюється, типу електроду, а також сили зварювального струму і напруги дуги. При зварюванні в середовищі інертних газів підсилюється інтенсивність УФ-випромінювання, тому що вони, особливо аргон, під впливом енергії дуги випромінюють в УФ частині спектра (180-200 нм). Це веде до збільшення концентрації озону в шарі повітря, що безпосередньо оточує захисний газ, відповідно до фотохімічної реакції:



Концентрація озону при цьому може досягати 14 мг/м³. З віддаленням від дуги вміст озону в повітрі зменшується, але залишається високим у радіусі 1 м. Високі концентрації озону спостерігаються в ході ручного, напіваавтоматичного і автоматичного зварювання в середовищі захисних газів і особливо при дуговому електрозварюванні електродом, що плавиться, алюмінію і його сплавів у середовищі аргону. Незважаючи на суперечливі дані про

концентрацію та швидкість виділення озону, можна однозначно стверджувати, що в зоні дихання зварника, а також у замкнених приміщеннях і приміщеннях з недостатньою вентиляцією створюються підвищені концентрації озону. Одночасна присутність інших шкідливих речовин (аерозолів, токсичних CO, NO та ін.), характерних для зварювального виробництва, підсилює токсичну дію (наприклад, O₃ та NO_x – у 20 разів), представляючи серйозну небезпеку для навколишнього середовища і людини.

Різноманіття джерел виділення озону, різний вміст його в забрудненому повітрі, наявність інших домішок, що суттєво впливають на процес розкладу озону, вимагають у кожному окремому випадку конкретного вибору методів його знешкодження. Провідне місце займають каталітичні методи.

7.2. Фізико-хімічні властивості озону

У багатьох монографіях і оглядах описані фізичні та фізико-хімічні властивості озону. У табл. 7.1 узагальнені найбільш важливі характеристики озону, які слід брати до уваги під час розробки теоретичних і практичних питань, пов'язаних з реакційною здатністю озону і способами його розкладу.

Озон більш сильний окисник, ніж кисень та пероксид водню і реагує з багатьма сполуками при кімнатній температурі. За окисною здатністю озон поступається лише фтору ($\varphi_{F_2/2F^-}^0 = 2,7$ В), OH[•]-радикалу ($\varphi_{OH^{\bullet}/H_2O_2} = 2,8$ В) і деяким іншим частинкам. У кислому середовищі озон, пероксид водню і кисень виявляють найвищу окисну здатність (кисень за участю чотирьох електронів):



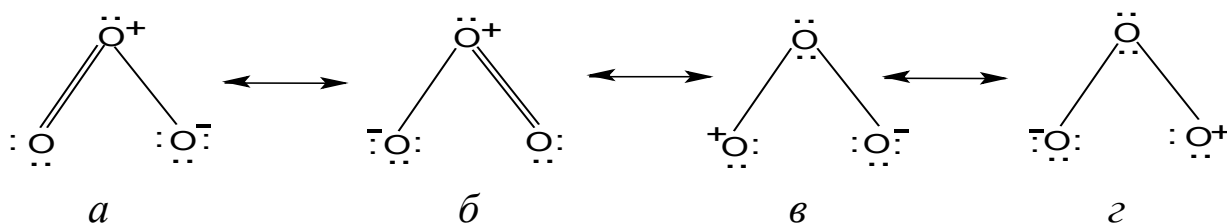
Кисень, як 2х-електронний окисник, набагато слабкіше ($\varphi^0 = 0,68$ В). Кінцеві продукти відновлення O₃, H₂O₂ і O₂ є безпечними для людини і навколишнього середовища, тому названі окисники віднесені до екологічно чистих.

Таблиця 7.1

Фізико-хімічні властивості газоподібного озону

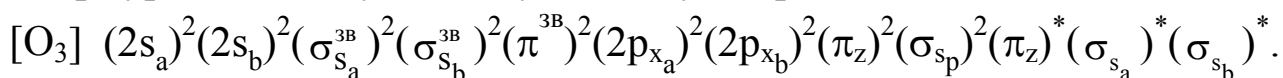
Властивість	Значення
<i>Фізичні властивості</i>	
Молекулярна маса, г/моль	47,9982
Температура кипіння, К	161,1; 153,6
Температура плавлення, К	78; 80; 80,6±0,4
Густина, г/см ³ , при 273 К і 101,3 кПа	2,1415
Розчинність (Н ₂ О), г/л, при 273 К і 101,3 кПа	1,1
<i>Структура і параметри хімічного зв'язку</i>	
Симетрія	C _{2v}
Довжина зв'язку, Å	1,278
Кут зв'язку, град.	116,4
Енергія зв'язку, кДж/моль	104,92
Силовa стала, Мдін/Å	5,83
Порядок зв'язку	1,5
Дипольний момент, Дебай	0,55
Енергія спорідненості до електрона, кДж/моль	183,9
Частоти в основному електронному стані, см ⁻¹	ν _{сим.} = 1103,5; 1135 ν _{деф.} = 700,95; 716 ν _{ас.} = 1042,1; 1089
<i>Термодинамічні властивості</i>	
Стандартна ентальпія дисоціації, кДж/моль	-142,7
Стандартна енергія (дисоціації) Гіббса, кДж/моль	-162,6
Стандартна ентропія дисоціації, Дж/К·моль	239,0
<i>Редокс-потенціал, В</i>	
кисле середовище $O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2,07
лужне середовище $O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1,24
нейтральне середовище (10 ⁻⁷ М) $O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	1,65

Молекула озону має структуру C_{2v} -групи симетрії з кутом $116^{\circ}49'$ і довжиною зв'язку O—O 1,278 Å, що ближче до довжини зв'язку в молекулі O_2 , ніж в H_2O_2 , тому зв'язок у молекулі озону має значною мірою подвійний характер і порядок зв'язку дорівнює 1,5, що характеризує молекулу озону, як реакційноздатну. Виходячи з методу валентних зв'язків структуру молекули озону можна розглядати як резонансний гібрид чотирьох канонічних форм із перевагою структур *a* і *б*:



Резонансні форми не містять неспарених електронів, тому молекула озону діамагнітна і характеризується порівняно невеликим дипольним моментом.

За допомогою методу молекулярних орбіталей електронна конфігурація молекули озону може бути представлена так:



Індексми *a* і *b* позначені кінцеві атоми кисню. Молекула озону розглядається як система, що складається з центрального атома кисню в sp^2 -гібридизації та двох кінцевих атомів кисню, що формують групову орбіталь. Якщо гібридизації підлягають s , p_x , p_y -АО центрального атома, то дві гібридні орбіталі беруть участь в утворенні σ -зв'язків з кожним кінцевим атомом кисню, третя гібридна орбіталь переходить у систему МО як σ -МО з неподіленою парою електронів на центральному атомі. $2p_z$ -АО центрального атома і дві $2p_z$ -АО від кінцевих атомів кисню утворюють делокалізований трьохцентровий π -зв'язок. Усі інші АО від кінцевих атомів кисню переходять у систему МО як незв'язуючі та антизв'язуючі. З 12 МО тільки три $(\sigma_{s_a}^{3B})^2(\sigma_{s_b}^{3B})^2(\pi^{3B})^2$ відповідають за утворення зв'язку в молекулі, порядок зв'язку дорівнює 1,5. У молекулі озону всі електрони (усього у валентній зоні 18 електронів) спарені, тому

молекула характеризується діамагнітними властивостями. Наявність вакантних орбіталей обумовлює акцепторні властивості молекули і її здатність приймати електрон з утворенням озонідного іона O_3^- , що виявляє парамагнітні властивості. Наявність неподіленої пари електронів на центральному атомі кисню (σ_{sp} -МО), а також система незв'язуючих МО забезпечують σ -донорні властивості молекули озону.

Молекула озону має досить високий потенціал іонізації ($I_{O_3} = 12,8$ еВ), що обумовлює відносно слабкі основні властивості, але вона є трохи більш сильною основою порівняно з молекулою води ($I_{H_2O} = 12,6$ еВ), тому молекула озону витісняє молекулу води, наприклад, з координаційної сфери іонів металів у ході їх окиснення озоном. Поряд з σ -донорними властивостями молекула озону виявляє також π -акцепторну здатність завдяки наявності вільної π^* -МО. Дослідженнями підтверджено утворення комплексів озону з типовими σ -донорними лігандами NH_3 , PH_3 , AsH_3 за рахунок переносу неподіленої пари електронів з атомів азоту, фосфору і арсену на π^* -МО молекули озону. Однак, взаємодія в комплексах NH_3-O_3 , PH_3-O_3 , AsH_3-O_3 дуже слабка, молекули не втрачають своєї індивідуальності і молекула озону зберігає симетрію та кути зв'язку. Акцепторні властивості молекули озону стосовно деяких інших молекул визначені рядом: $CO_2 < O_3 < H_2S < SO_2 < NO_2$. Таким чином, біфільність властивостей молекули озону, обумовлена електронною конфігурацією, а висока окисна здатність забезпечує перебіг численних реакцій озону з різними класами сполук органічного і неорганічного походження.

Озон – термодинамічно нестабільна сполука і його розклад за реакцією $2O_3 = 3O_2$ є екзотермічним. При $T = 298$ К час напівперетворення ($\tau_{1/2}$) озону в атмосфері становить 160 годин, при 532 К – 0,03 с, у дистильованій воді – 420 с. Озон є сильним двохелектронним окисником, тому взаємодіє практично з усіма сполуками органічного і неорганічного походження. Застосування

озону в якості окисника викликає певні труднощі: при відносно високій вартості озону (~2 дол./кг) коефіцієнт його використання низький, тому для збільшення цього показника в конкретних реакціях застосовують каталізатори. Але навіть у цьому випадку залишкова концентрація озону може перевищувати ГПК, тому для його розкладу необхідне застосування спеціальних каталізаторів.

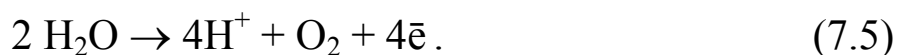
З урахуванням фізико-хімічних властивостей озону запропоновані термічні, реагентні та каталітичні методи очистки повітря. Останні найбільш часто застосовують на практиці, однак, перспективні закріплені металокомплексні каталізатори (ЗМКК) вивчено недостатньо.

Прогнозування реакційної активності закріплених металокомплексних сполук може здійснюватися на основі загальних закономірностей окиснення озоном розчинених аква-, ацидокомплексів і даних про вплив природи носіїв на механізм формування та склад поверхневих комплексів.

7.3. Механізми розкладу озону металокомплексними сполуками в розчинах

Кінетичні дані щодо взаємодії озону з аква- та ацидокомплексами перехідних металів узагальнені в роботах авторів посібника і в табл. 7.2 (кінетична константа $k = W/C_{O_3}^n \cdot C_{Me^{2+}}$) [Ракитская Т. Л. и др., 1999].

У кислому і близькому до нейтрального середовищах іони перехідних металів каталізують реакцію розкладу озону. В узагальненому вигляді каталіз іонами металів являє собою послідовність окисно-відновних реакцій:

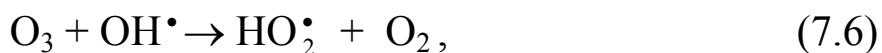


Таблиця 7.2

Кінетичні характеристики реакцій окиснення озоном іонів металів

Іон, що окиснюється Me^{n+}	Електронна конфігурація Me^{n+}	Редокс-потенціал $\varphi_{Me^{n+1}/Me^{n+}}$, В	Склад реакційного середовища	Кінетична константа, к л/(моль·с)
Ag^+	$4d^{10}$	$Ag^{2+} + \bar{e} = Ag^+$; 1,98	H_2O	0,33
$Fe^{2+}(SO_4^{2-})$	$3d^6$	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$; 0,77	pH 1,3-5,4	$1,0 \cdot 10^4$
			pH 0,5-4,0	$1,1 \cdot 10^3$
$Fe(terpy)_2^{2+}$	$3d^6$		$HClO_4 + NaCl$ (pH 2,04) HCl , (pH 2,04)	$2,78 \cdot 10^5$ $2,75 \cdot 10^5$
$Fe^{2+}(SO_4^{2-})$	$3d^6$		pH 0 – 2	$(8,2 \pm 0,3) \cdot 10^5$
Mn^{2+}	$3d^5$	$Mn^{3+} + \bar{e} = Mn^{2+}$; 1,51	11,5 М H_2SO_4 (H_2O)	$3,88 \cdot 10^3$
			CH_3COOH	$5 \cdot 10^3$
			CH_3COOH	$5 \cdot 10^2$
			2М HNO_3 (H_2O)	21,0 (20 °C)
			$HClO_4$; H_2SO_4	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3$ $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$
Mn^{3+}	$3d^4$	$MnO_2 + 4H^+ + \bar{e} = Mn^{3+} + 2H_2O$; 0,95	11,7М H_2SO_4 (H_2O)	28,5
Co^{2+}	$3d^7$	$Co^{3+} + \bar{e} = Co^{2+}$; 1,81	1М $HClO_4$ (H_2O)	1,96 (24,1 °C)
			CH_3COOH	$2 \cdot 10^2$ (20 °C)
			0,2М $HClO_4$ (H_2O)	0,65 (0 °C)
Co^{3+}	$3d^6$	$CoO_2 + 4H^+ + \bar{e} = Co^{3+} + 2H_2O$; 1,42	CH_3COOH	45,0
Pd^{2+}	$4d^8$	$PdO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Pd^{2+} + H_2O$; 1,19	1М $HClO_4$ (H_2O)	$1 \cdot 10^2$
$Ce^{3+}(NO_3^-)$ $CeCl_j^{3-j}$ $CeBr_j^{3-j}$ CeI_j^{3-j}	$4f^15d^0$	$Ce^{4+} + \bar{e} = Ce^{3+}$; 1,67	H_2O	0,33
			$HClO_4$ (H_2O)	$3,1 \cdot 10^2$
				$2,0 \cdot 10^2$
				$1,45 \cdot 10^2$
$Ru^{4+}(NO_3^-)$	$4d^4$		1М HNO_3 (H_2O)	1,3 0,31 (10 °C)
Np^{4+}	$5f^36d^02s^0$	$NpO_2^+ + 4H^+ + \bar{e} = Np^{4+} + 2H_2O$; 0,749	4М HNO_3 (H_2O)	5,8 (0-30 °C)
		$NpO_2^{2+} + \bar{e} = NpO_2^+$; 1,149		
Pu^{4+}	$5f^46d^07s^0$	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2\bar{e} = Pu^{4+} + H_2O$; 1,157	4М HNO_4 (H_2O)	$3,5 \cdot 10^{-3}$ (0-30 °C)

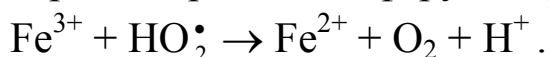
Механізм містить стадію передачі електрона від іона металу до молекули озону (7.1), у результаті якої утворюється озонідний іон і ступінь окиснення іона металу-каталізатора підвищується на одиницю. Приєднання протона за реакцією (7.2) сприяє генеруванню ОН-радикалів (7.3). Як правило, цей радикал бере участь в окисненні іона металу (7.4), що збільшує коефіцієнт використання озону. Для іонів перехідних металів з високим редокс-потенціалом, наприклад, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^{+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (табл. 7.2) регенерація каталізатора може здійснюватися водою за реакцією (7.5). В ідеальному випадку настає режим стаціонарного розкладу озону, у якому константи стадій окиснення Me^{n+} і його регенерації стають близькими. У випадку, коли $\varphi_{\text{Me}^{n+1}/\text{Me}^{n+}} < \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$, регенерація каталізатора здійснюється іншим шляхом. Передбачається утворення HO_2 -радикала за реакцією:



відновна функція якого полягає в передачі електрона окисненому іону металу:

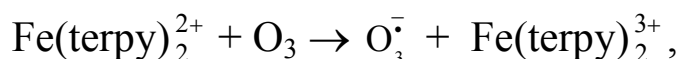


Так, наприклад, перебігає реакція із ферумом(III):

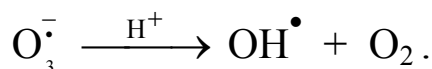
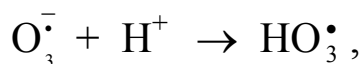


При високих співвідношеннях $[\text{Me}^{n+}]/[\text{O}_3]$ загибель ОН-радикала відбувається в основному за рахунок реакції (7.4), тобто окиснення Me^{n+} до Me^{n+1} . Реакції окиснення іонів металів озоном супроводжуються побічними процесами, доказом яких є збільшення або зменшення стехіометричного співвідношення $\Delta[\text{Me}^{n+}]/\Delta[\text{O}_3]$, що докладно показано для реакції окиснення феруму(II) озоном. Зміна стехіометричного співвідношення свідчить про перебіг побічних реакцій, у ході яких утворюються високоактивні оксирадикали $\text{OH}^{\bullet}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}_3^{\bullet-}$, $\text{HO}_2^{\bullet}$, які взаємодіють з Fe(II) і озоном.

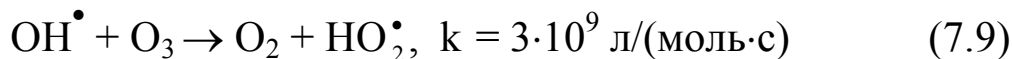
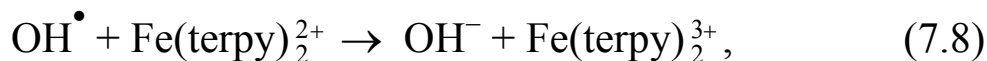
Інтерес представляють дані про кінетику і механізм реакції окиснення озоном комплексів $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy – терпіридин). Видно (табл. 7.2), що введення органічного ліганду значно збільшило константу швидкості реакції. Встановлено, що зі збільшенням C_{NaCl} від 0 до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л швидкість реакції зростає. Проаналізовані також умови, за яких спостерігаються відхилення від стехіометрії реакції. Передача електрона до молекули озону від феруму(II) відбувається безпосередньо за реакцією



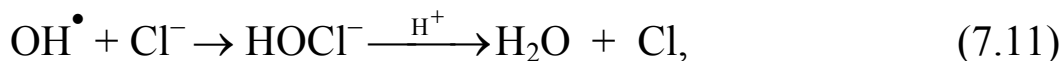
яка ініціює утворення оксирадикалів у кислому середовищі ($\text{pH} \sim 2$):



Подальше перетворення ОН-радикала здійснюється за двома напрямками:



Реакції (7.8) і (7.10) відповідають за відхилення від кінетичного рівняння псевдопершого порядку. У присутності хлорид-іонів ($C_{\text{Cl}^-} \approx 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), окрім стадій (7.8) і (7.10), можливі реакції:



При високих $C_{\text{Fe}^{2+}}$ перевагу має стадія (7.8). Реальність стадії (7.11) підтверджується дослідженнями кінетики окиснення хлорид-іона озоном.

Окиснення Mn(II) озоном. Окиснення мангану(II) озоном є багатоелектронним процесом, тому, залежно від умов, він може

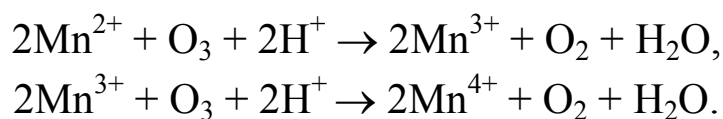
закінчуватися утворенням Mn^{3+} , MnO_2 і MnO_4^- . Вивчено вплив складу середовища, співвідношення $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{O}_3]$ і температури на глибину окиснення мангану(II). Показано, що в нейтральному і оцтовокислому середовищах Mn(II) в основному переходить в MnO_2 , а внаслідок тривалого озонування – в MnO_4^- . У сірчано- та азотнокислому середовищах окиснення Mn(II) озоном здійснюється через утворення та накопичення Mn(III) , який при $C_{\text{Mn}^{2+}} > 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л і $C_{\text{H}^+} \sim 0,1$ моль/л перетворюється в MnO_2 , а при малих концентраціях Mn(II) ($C_{\text{Mn}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) і високій кислотності ($C_{\text{HNO}_3} = 2,0$ моль/л) манган(III) окиснюється до MnO_4^- .

З підвищенням температури до 60°C навіть при $C_{\text{Mn}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л манган(II) повністю окиснюється до MnO_2 . Зі збільшенням C_{HNO_3} від 0,1 до 4,0 моль/л швидкість накопичення MnO_4^- зменшується і з урахуванням перших порядків щодо Mn(II) і озону кінетичне рівняння запишеться у вигляді:

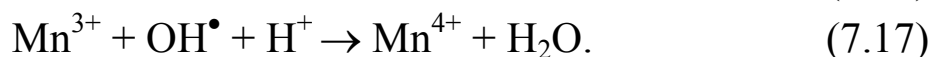
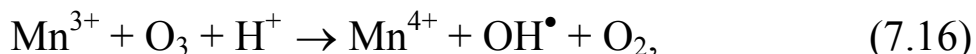
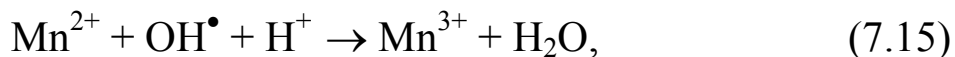
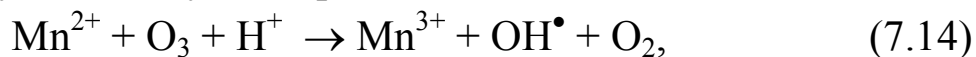
$$-\frac{[\text{Mn(II)}]}{dt} = \frac{k[\text{Mn}^{2+}][\text{O}_3]}{[\text{H}^+]}$$

З табл. 7.2 видно, що значення константи швидкості відрізняються, однак коректне порівняння цих величин зробити не можна, тому що всі вони отримані за різних умов (різні концентрації іонів водню; кислотні залишки CH_3COO^- , SO_4^{2-} можуть взаємодіяти з озоном). Тому наведені константи швидкості можна розглядати як ефективні, що залежать від концентрації іонів водню. Оскільки багато констант визначені при високих концентраціях кислоти, то необхідно враховувати також вплив активності води. З даних табл. 7.2 видно, що реакційна здатність мангану(III) набагато менше, ніж мангану(II). Очевидно, це обумовлено більш високим редокс-потенціалом пари $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$, ніж системи $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$.

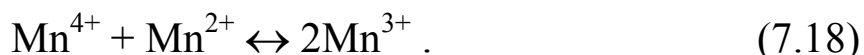
Вважають, що окиснення Mn(II) до Mn(IV) в сірчано-кислому середовищі відбувається ступінчасто у відповідності зі стехіометричними рівняннями:



Окиснення Mn(III) до Mn(IV) спостерігається тільки після повного зникнення Mn(II). Механізм традиційно містить стадії окиснення молекулою озону і OH-радикалами:



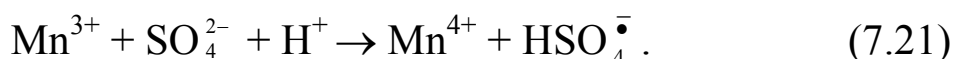
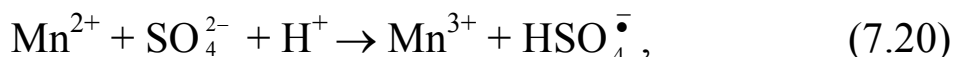
Оскільки Mn(IV) з'являється тільки після практично повного зникнення Mn(II), то це може бути обумовлено перебігом швидкої реакції



Поряд з реакціями (7.15), (7.17), можлива участь OH-радикалу в утворенні сульфатного аніон-радикалу

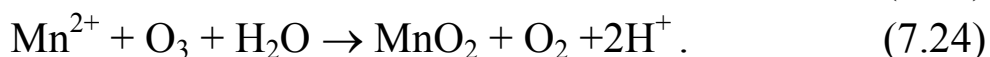
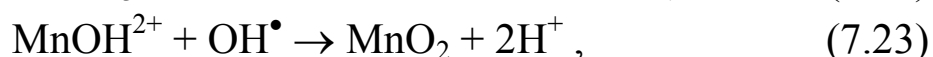
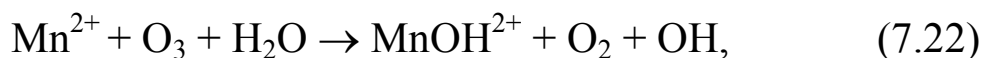


який бере участь в окисненні Mn(II) і Mn(III) за реакціями:

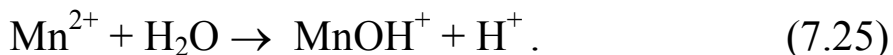


Стадії (7.19)-(7.21) розглядаються як альтернативний механізм окиснення мангану(II) озоном.

Під час обговорення механізму окиснення Mn(II) до MnO₂ виникає питання про природу кисню у складі продукту реакції. Із цією метою проводили досліди з міченим киснем ¹⁸O в молекулі води. Процентне співвідношення міченого і неміченого кисню в MnO₂ свідчить про те, що один атом кисню постачає молекула озону, а інший – молекула води. Це може бути обумовлено перебігом таких реакцій:

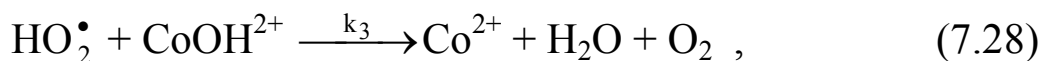
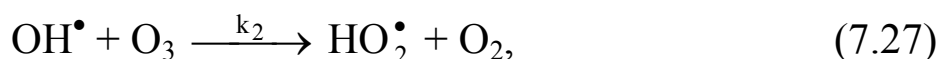
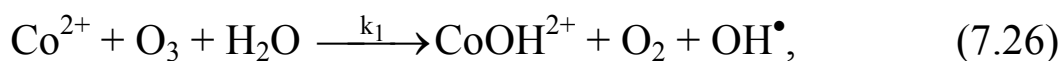


Очевидно, молекула води гідролізує Mn^{3+} до MnOH^{2+} , а потім ця форма мангану(III) окиснюється радикалом $\text{OH}^\bullet$ і другий атом кисню постачається окисником. Стадія (7.22) складається з ряду послідовних реакцій, одна з яких:



Однак, гідроліз Mn^{2+} в дослідженому інтервалі C_{HNO_3} від 0,1 до 2 моль/л не може здійснюватися, тому ймовірніше перше припущення.

Окиснення Co(II) озоном. У кислих розчинах кобальт(II) каталізує розклад озону. У хлорнокислому середовищі при $C_{\text{HClO}_4} = 0,2$ моль/л і 0°C в області $C_{\text{Co(II)}}$ від $1 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л встановлені перші порядки щодо кобальту(II) і озону. Каталіз іонами кобальту(II) складається з перебігу наступних реакцій:



Окиснення кобальту(II) до гідроксокобальту(III) супроводжується утворенням $\text{OH}^\bullet$ -радикала, який взаємодіє з озоном за реакцією (7.27). Радикал $\text{HO}_2^\bullet$ відновлює кобальт(III). Рівняння швидкості витрати озону відповідно до механізму запишеться у вигляді:

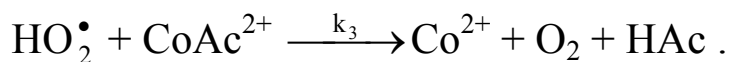
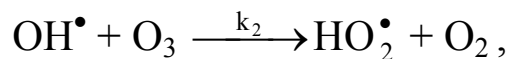
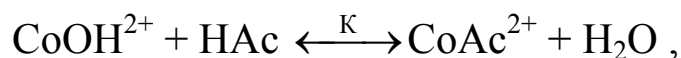
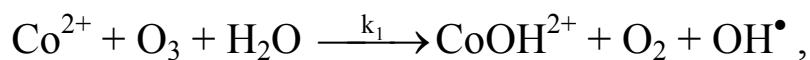
$$-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = k_1[\text{O}_3][\text{Co}^{2+}] + k_2[\text{O}_3][\text{OH}^\bullet].$$

Після ряду перетворень отримано кінетичне рівняння:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = \frac{2k_1[\text{O}_3][\text{Co}^{2+}]}{1 + \frac{[\text{CoOH}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]}}.$$

В оцтовокислому середовищі порядки щодо кобальту(II) і озону теж дорівнюють одиниці. Зі збільшенням C_{HAc} від $1,97 \cdot 10^{-3}$ до $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л при 0°C константа швидкості реакції зменшується. Спектральні дослідження оцтовокислих розчинів кобальту(II) у процесі окиснення озоном вказують на існування Co_{aq}^{2+} , CoOH_{aq}^{2+} ,

CoAc_{aq}^{2+} . Механізм каталітичного розкладу озону кобальтом(II) у присутності оцтової кислоти передбачає наступні стадії:



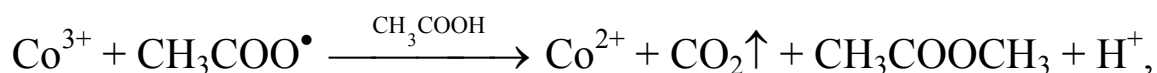
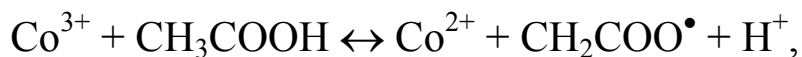
Запропоноване кінетичне рівняння

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1[\text{O}_3][\text{Co}^{2+}]}{1 + \frac{[\text{CoAc}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \left(1 + \frac{1}{K[\text{HAc}]}\right)}$$

відображує гальмуючу дію оцтової кислоти.

На основі детальних досліджень окиснення оцтовокислих розчинів кобальту(II) озonom встановлені наступні закономірності: на першому етапі озonoлізу відбувається швидке накопичення кобальту(III), на другому – витрата озону здійснюється повільно; припущення про подальше окиснення кобальту(III) до кобальту(IV) не підтвердилося експериментально; на першому і другому етапах озonoлізу оцтовокислого розчину кобальту(II) спостерігаються перші порядки щодо вихідної концентрації кобальту(II) і озону; аналіз газоподібних продуктів реакції показав наявність значної кількості вуглекислого газу, швидкість утворення якого практично дорівнює швидкості витрати озону.

З урахуванням даних про кінетику відновлення кобальту(III) оцтовою кислотою:

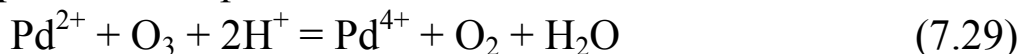


отримані результати відносно озonoлізу оцтовокислих розчинів кобальту(II) інтерпретуються як окиснення оцтової кислоти озonom, що каталізується кобальтом(II, III).

Ефект каталітичної дії кобальту(II) спостерігали під час окиснення хлорид-іонів озonom. Каталіз іонами кобальту(II)

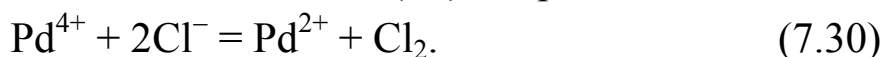
виявляється вже при $C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л і полягає в генеруванні за реакцією (7.27) ОН-радикалів, що окиснюють Cl^- -іон до Cl^0 .

Окиснення Pd(II) озоном. У ході окиснення Pd(II) озоном в солянокислих розчинах за реакцією



просліджується вплив на константу швидкості реакції не тільки природи ліганду, але й числа лігандів у координаційній сфері Pd(II). Дана якісна оцінка реакційної здатності комплексів паладію(II), яка убуває в ряді $PdCl_4^{2-} > PdCl_3^- > PdCl_2 > PdCl^+ > Pd_{aq}^{2+}$.

Кінетику реакції (7.29) вивчали в проточній за газом установці. Її особливістю є встановлення стаціонарного режиму розкладу озону. Це може свідчити про те, що в хлоридних розчинах паладію(II), окрім реакції (7.29), здійснюється відновлення Pd(IV) хлорид-іоном:



Чергування реакцій (7.29) і (7.30) забезпечує каталіз комплексами паладію(II) реакції окиснення хлорид-іонів озоном. Однак, виходячи із загальних уявлень про редокс-властивості галогенідних комплексів паладію(IV), стадію (7.30) треба розглядати як внутрішньосферне редокс-перетворення, наприклад,



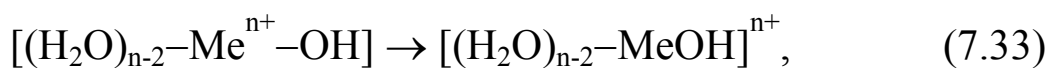
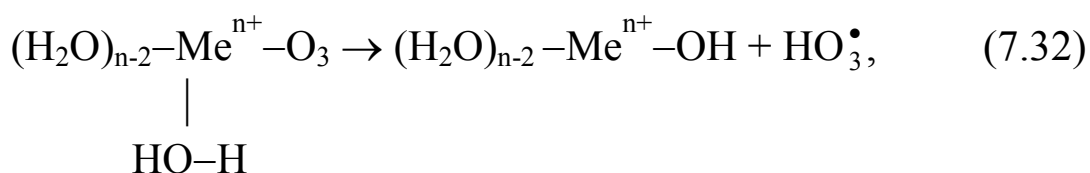
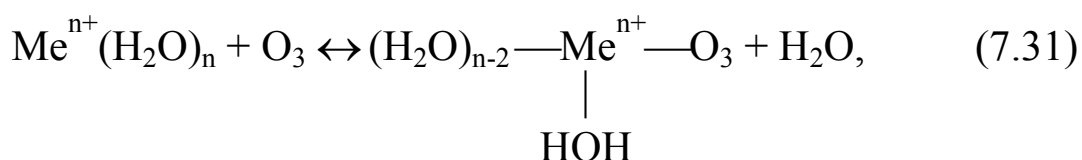
Оскільки встановлюється стаціонарний режим, то в реакцію повинен повертатися не тільки Pd(II), але й Cl^- -іон. Можливі шляхи регенерації хлорид-іонів розглянемо в наступних схемах.

Нами не ставилася мета проаналізувати усі запропоновані на цей час механізми розкладу озону іонами металів: вони базуються на ключових стадіях, описаних вище. Очевидно, що кінетична константа швидкості другого порядку (k) (табл. 7.2) залежить від природи Me^{n+} і складу середовища, що впливає на лігандне оточення центрального атома. Процес ускладнюється перебігом конкуруючих реакцій озону у воді, докладний кінетичний аналіз яких наданий у ряді оглядів.

7.4. Вплив природи іону метала та лігандів на процес розкладу озону

У підрозділі 7.3 представлений аналіз літературних даних про кінетику і механізми окиснення іонів металів озоном у розчині, з якого випливає, що лише в деяких роботах є спроба розкрити механізм стадії (7.1), а саме переносу електрона від іона металу до молекули озону, яка визначає швидкість реакції в цілому.

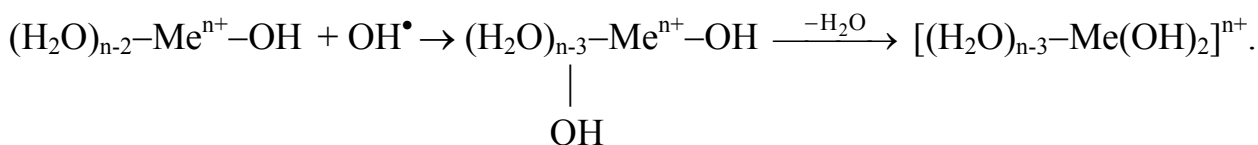
На базі класичних уявлень про механізми неорганічних реакцій, теорії каталізу лігандами редокс-процесів, а також аналізу літературних даних зроблено висновок про внутрішньосферний механізм стадії (7.1): між реагентами утворюється проміжний комплекс, у якому перенос електрона від відновника до окисника безпосередньо не здійснюється; у транспортуванні електрона бере участь координований ліганд (містковий ліганд); внаслідок координації відбувається перерозподіл електронної густини та активування реагентів і лігандів. Із цих позицій розглянемо деякі приклади механізмів за участю молекули води і галогенід-іонів як місткових лігандів у проміжному комплексі. Одноелектронне окиснення озоном аквакомплексів $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_n$ може здійснюватися так:



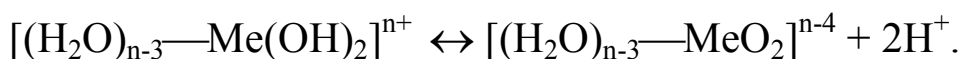
За реакцією (7.31) утворюється проміжний комплекс між реагентами шляхом витіснення координованої молекули води. Для утворення координаційного зв'язку молекула озону може надавати як

неподілену пару електронів центральному атому, так і приймати електронну густину на антизв'язуючі π^* -орбіталі. Координована молекула води теж активована, що сприяє відриву атома водню і приєднанню його до молекули озону. За повільною стадією (7.32) проміжний комплекс розпадається з утворенням вільного радикалу $\text{HO}_3^\bullet$ і внутрішньосферного ОН-радикалу, який окиснює Me^{n+} до Me^{n+1} (7.33). Стадії (7.34) і (7.35) відображують можливе подальше перетворення радикалів. Таким чином, координована молекула води виконує роль місткового ліганду. Одним із доказів такого механізму є входження до складу кінцевого продукту одного атома кисню від молекули води внаслідок окиснення озоном Ag(I) , Mn(II) , Pb(II) , Pu(III) .

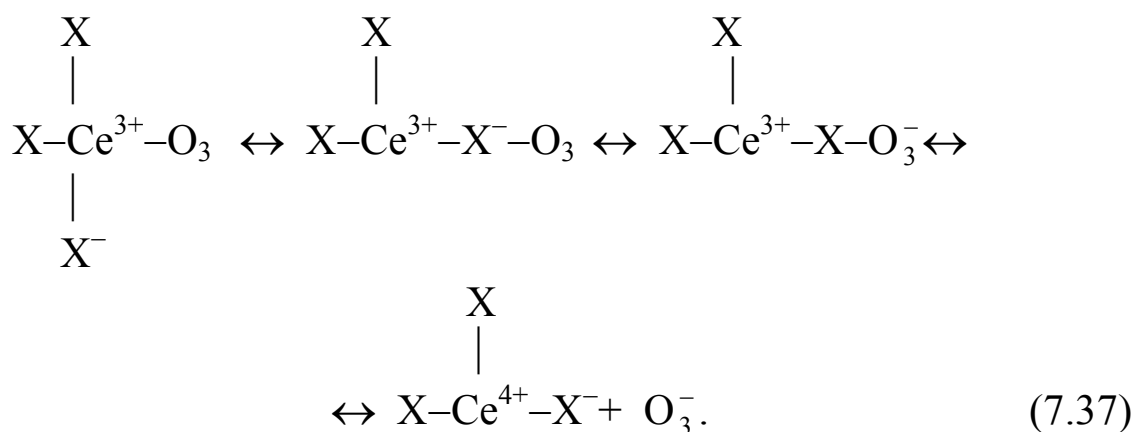
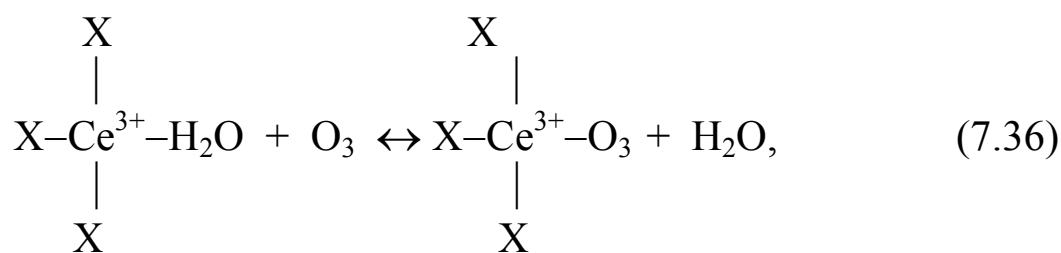
У випадку двохелектронного окиснення ($\text{Me}^{n+} \xrightarrow{-2e^-} \text{Me}^{n+2}$) за лімітуючою стадією (7.32) має місце взаємодія з ОН-радикалом:



Гідроксокомплекс, що утворюється, може дисоціювати з відщипленням іонів водню:



Участь координованих лігандів у переносі електрону між церієм(III) і молекулою озону розглянемо у рамках теорії каталізу лігандами. Окиснення церію(III) озоном вивчали у присутності нуклеофільних лігандів Cl^- , Br^- , I^- . Встановлено, що активність галогенідних комплексів церію(III) убуває у ряді $\text{CeCl}_j^{3-j} > \text{CeBr}_j^{3-j} > \text{CeI}_j^{3-j}$ (табл. 7.2). Пояснення такої закономірності ґрунтується на уявленні про внутрішньосферний механізм окиснення комплексів складу CeX_j^{3-j} ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) озоном. Участь ліганду в переносі електронів між окисником і відновником можна продемонструвати в такий спосіб:



За стадією (7.36) утворюється проміжний комплекс, у якому активація молекули O_3 перебігає за рахунок σ -донорного переносу неподіленої пари електронів на вільні 5d-орбіталі церію(III) ($\text{Ce}^{3+} 5d^0 4f^1$), що призводить до зменшення позитивного заряду центрального атома. Внаслідок такого перерозподілу електронної густини слабшає зв'язок $\text{Ce}^{3+}-\text{X}^-$, ліганд X^- внутрішньосферно атакує молекулу озону, передаючи їй один електрон, у результаті чого утворюється радикал X, який окиснює Ce^{3+} (7.37). Відповідно до цього механізму реакційна здатність лігандів визначається їх нуклеофільністю, яка убыває в ряді: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ і акцепторною здатністю радикалів $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ($\phi_{\text{X/X}^-}$, В: 2,45 > 1,9 > 1,3). На швидкість реакції впливає міцність зв'язку $\text{Ce}^{3+}-\text{X}^-$ і $\text{Ce}^{4+}-\text{X}^-$, а також редокс-потенціал пари $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Ефективність лігандів і іонів металів у ході окиснення останніх озоном можна оцінити за допомогою кореляційного рівняння (4.24).

Оскільки швидкість редокс-процесів суттєво залежить від складу середовища, то кінетичні константи для того самого окиснюваного іону металу суттєво відрізняються, наприклад, для Mn^{2+} , Co^{2+}

(табл. 7.2). Порівняння констант для Mn(II) ускладнюється також через можливий перебіг послідовних і паралельних реакцій, продуктами яких можуть бути Mn^{3+} , MnO_2 або MnO_4^- . Тому для аналізу нами відібрані ті кінетичні константи, які характеризують окиснення озоном аквакомплексів Me_{aq}^{n+} , тобто окиснювані іони металів мають однаковий склад координаційної сфери – лігандами виступають молекули води. Тоді, відповідно до кореляційного рівняння (4.23), константа швидкості реакції буде визначатися тільки редокс-потенціалом пари Me^{n+1}/Me^{n+} (величини ϕ_x і $\lg \frac{\alpha_x}{\alpha'_x}$ сталі) і повинна зростати зі зменшенням $\phi_{Me^{n+1}/Me^{n+}}$. У табл. 7.3 наведені кінетичні константи окиснення озоном деяких аквакомплексів d-металів.

Найменшу активність має Ag^+ , він характеризується заповненою d-оболонкою і найбільшим редокс-потенціалом. Максимальну активність в цьому ряді виявляє Fe(II).

Лінійна кореляція між логарифмом константи швидкості та окисно-відновним потенціалом пари Me^{n+1}/Me^{n+} підтверджує перебіг реакції окиснення озоном іонів Ag^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} за внутрішньосферним механізмом.

Таблиця 7.3

**Порівняльна характеристика аквакомплексів Me^{n+}
в реакції з озоном (на основі даних табл. 7.2)**

Me_{aq}^{n+}	Ag^+	Co^{2+}	Mn^{2+}	Pd^{2+}	Fe^{2+}
Електронна конфігурація	d ¹⁰	d ⁷	d ⁵	d ⁸	d ⁶
Редокс-потенціал, В	1,98	1,81	1,51	1,19	0,77
Кінетична константа, л/(моль·с)	0,33	1,96	32,0	1·10 ²	1·10 ⁴
lg k	-0,48	0,29	1,50	2,0	4,0

Керуючись отриманою кореляцією, можна передбачити поведінку аква- і хлоридних комплексів купруму(II) у реакції

розкладу озону. Виходячи зі значень редокс-потенціалів пара $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ ($\varphi = 0,15 \text{ В}$), $\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^{-})/\text{Cu}^{+}(\text{Cl}^{-})$ ($\varphi = 0,54 \text{ В}$) можна вважати, що купрум(I) буде інтенсивніше окиснюватися озоном, ніж Fe(II), однак, мабуть, через погану розчинність солей купруму(I), зокрема хлориду купруму(I), у водних розчинах ця реакція не вивчена і, більше того, немає даних про розклад озону купрумом(II) у розчині, що пояснюється високим редокс-потенціалом пари $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ ($\varphi = 1,8 \text{ В}$), хоча при $C_{\text{HCl}} \geq 4,5$ моль/л відзначається каталітичний ефект купруму(II) у реакції окиснення хлорид-іонів озоном. Таким чином, Cu_{aq}^{2+} у реакцію з озоном не вступає, а хлорид-іони можуть сприяти цьому процесу при їх високих концентраціях. Проте закріплені на різних носіях комплекси купруму(II), наприклад, $\text{CuCl}_2/\text{ССГ}$, $\text{CuCl}_2/\text{ВВМ}$, $\text{CuL}_2/\text{аеросил}$ (L – основи Шиффа) ефективно розкладають озон у широкому діапазоні його концентрацій. Однією з причин поліпшення каталітичних властивостей закріплених комплексів Cu(II), так само, як і $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, може бути зниження редокс-потенціалу пари $\text{Me}^{n+1}/\text{Me}^{n+}$ внаслідок перебігу поверхневих реакцій комплексоутворення.

7.5. Закріплені металокомплексні каталізатори розкладу озону

До складу каталізаторів низькотемпературного розкладу озону, крім тих, які містять метали платинової групи, найбільш часто входять сполуки мангану (MnO_2 , Mn^{2+}), купруму (CuO , Cu^{2+}) і кобальту (CoO). У ряді випадків – це каталізатори гопкалітового типу, які успішно застосовуються не тільки для розкладу озону, але й низькотемпературного окиснення CO. У наших роботах показана можливість варіювання активності в реакції з озоном комплексів MeL_j^{n-j} ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , VO^{2+} ; L – H_2O , Cl^{-} , NO_3^{-} ; основи Шифа) шляхом зміни природи носія та способу закріплення металокомплексів на носіях.

7.5.1. Кінетика розкладу озону комплексами MeL_j^{2-j}/SiO_2 ($Me = Cu, Mn, Co$; $L = Cl, NO_3^-$)

Істотний вплив на кінетику розкладу озону виявляє співвідношення $[Me^{n+}]/[O_3]$. Як приклад розглянемо дані, отримані у ході розкладу озону каталізаторами $CuCl_2/SiO_2$ при різних $C_{O_3}^n$ в озоноповітряній суміші (ОПС) (рис. 7.1, 7.2).

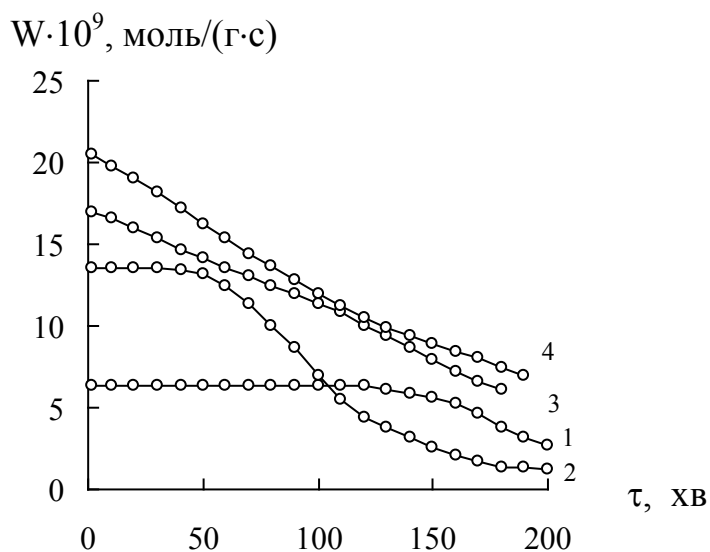


Рис. 7.1. Зміна швидкості реакції (W) у часі (τ) в ході розкладу озону каталізаторами $CuCl_2/SiO_2$ для різних $C_{O_3}^n$, мг/м³:

1 – 200; 2 – 400; 3 – 600; 4 – 800 ($C_{CuCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

При $C_{CuCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г з переходом в область високих концентрацій озону ($C_{O_3}^n$ від 200 до 800 мг/м³) вигляд кінетичних кривих змінюється. Так, при $C_{O_3}^n = 200$ мг/м³ і $[Cu^{2+}]/[O_3] = 0,3$ початкова (W_n) і стаціонарна ($W_{ст}$) швидкості реакції однакові. Через 150 хвилин швидкість реакції знижується, що обумовлено отруєнням каталізатора парами води. При $C_{O_3}^n = 800$ мг/м³ і $[Cu^{2+}]/[O_3] = 0,1$ спостерігається тільки плавне зниження W ; стаціонарні ділянки на кінетичній кривій відсутні.

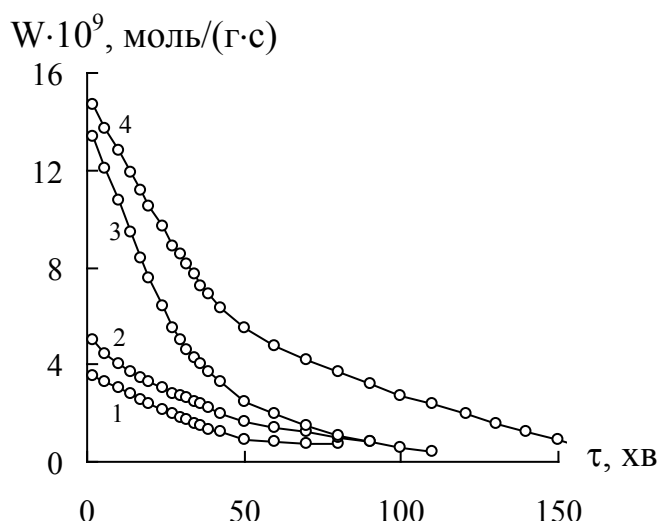


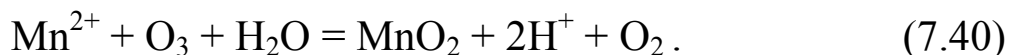
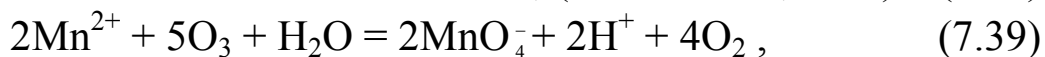
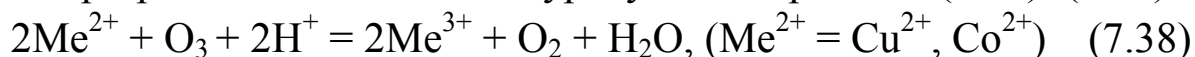
Рис. 7.2. Зміна швидкості реакції (W) у часі (τ) у ході розкладу озону каталізаторами $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ для різних $C_{\text{O}_3}^0$, мг/м^3 :

1 – 200; 2 – 400; 3 – 600; 4 – 800 ($C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г)

Зі зменшенням співвідношення $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{O}_3]$ у 100 разів за рахунок зниження концентрації хлориду купруму(II) ($C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г) стаціонарні ділянки на кінетичних кривих не спостерігаються навіть при $C_{\text{O}_3}^0 = 200 \text{ мг/м}^3$ (рис. 7.2).

Аналогічна картина спостерігаються у випадку $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ каталізатора (рис. 7.3). Так, при $C_{\text{O}_3}^0 = \text{const}$ зі збільшенням $C_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}$ від $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г вигляд кінетичних кривих змінюється і виникає ділянка, де $C_{\text{O}_3}^k \sim 0$.

У результаті варіювання співвідношення $[\text{Me}^{n+}]/[\text{O}_3]$ змінюються не тільки кінетичні, а й стехіометричні параметри реакції. Розрахунки стехіометрії реакції здійснювали з урахуванням рівнянь (7.38)–(7.40):



Показано, і це узгоджується з літературними даними, що за умови $[\text{O}_3] > 0,5[\text{Mn}^{2+}]$ переважає реакція (7.39), а при $C_{\text{Mn(II)}} \geq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/г – реакція (7.40).

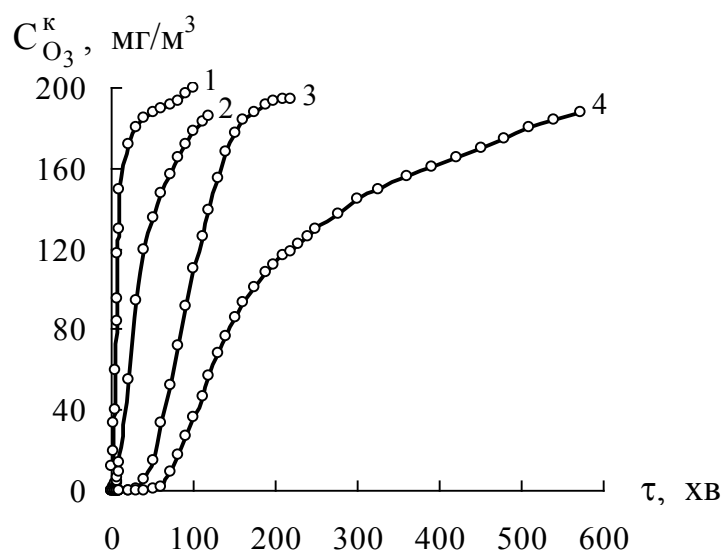


Рис. 7.3. Зміна $C_{O_3}^к$ у часі (τ) у ході розкладу озону каталізаторами $Mn(NO_3)_2/SiO_2$ при різних $C_{Mn(II)} \cdot 10^6$, моль/г:
 1 – 1,0; 2 – 10,0; 3 – 40,0; 4 – 100,0 ($C_{O_3}^н = 200$ мг/м³)

В табл. 7.4 узагальнені дані щодо впливу $C_{Me^{2+}}$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладу озону. З даних табл. 7.4 випливає, що в кожному випадку $Q_{досл} > Q_T$ і зі збільшенням $C_{Me^{2+}}$ число каталітичних циклів зменшується, що свідчить про складний механізм реакції розкладу озону. Загальною властивістю для досліджуваних систем є збільшення активності комплексів і числа каталітичних циклів розкладу озону зі зростанням вмісту хлорид-іонів, що призводить до формування поверхневих комплексів складу $\equiv SiOH(H_2O)MeCl_j^{2-j}$ або $\equiv SiO-MeCl_j^{2-j}$.

Як приклад на рис. 7.4 показані кінетичні криві зміни швидкості реакції у часі для систем KCl/SiO_2 (1), $Mn(NO_3)_2/SiO_2$ (2), $Mn(NO_3)_2-KCl/SiO_2$ (3, 4, 5, 6). Видно, що хлорид-іон і нітрат $Mn(II)$ самотійно взаємодіють із озоном, однак швидкість реакції зменшується у часі дуже різко. Параметри реакції значно змінюються за умови спільної дії іонів Cl^- і Mn^{2+} : на кінетичних кривих з'являються ділянки, на яких швидкість реакції практично не змінюється, тобто $C_{O_3}^к \approx 0$; із зростанням C_{Cl^-} від $1 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/г, довжина цих ділянок збільшується.

Таблиця 7.4

**Кінетичні та стехіометричні характеристики реакції
розкладу озону в присутності Me(II)/SiO₂-каталізаторів при
різних C_{Me²⁺} (m_к = 10 г; U = 3,2 см/с; φ_{ОПС} = 60 %; T = 293 К)**

C _{Me²⁺} ·10 ⁶ , моль/г	W _п ·10 ⁹ , моль/(г·с)	Q _{досл} ·10 ⁴ , моль O ₃	Q _т ·10 ⁴ , моль O ₃	n = $\frac{Q_{\text{досл}}}{Q_{\text{т}}}$	Каталізатор
0,12	4,2	0,64	0,006	106,0	CuCl ₂ /SiO ₂ C _{O₃} ^п = 400 мг/м ³
1,2	5,0	1,2	0,06	20,0	
3,6	7,8	1,7	0,18	9,0	
12,0	13,1	2,3	0,60	4,0	
60,0	14,0	8,6	3,0	3,0	
1,0	6,7	0,6	0,25 по (2)	2,4	Mn(NO ₃) ₂ /SiO ₂ C _{O₃} ^п = 200 мг/м ³
10,0	7,1	1,8	1,0 по (3)	1,8	
40,0	7,1	4,1	4,0 -“-	1,0	
100,0	7,1	9,7	10,0 -“-	1,0	
1,0	10,0	4,7	0,05	94,0	CoCl ₂ /SiO ₂ C _{O₃} ^п = 1500 мг/м ³
10,0	30,0	10,6	0,5	21,0	
30,0	50,0	30,0	1,5	20,0	
40,0	52,0	30,0	2,0	14,5	
100,0	54,0	30,6	5,0	6,1	

W·10⁹, моль/(г·с)

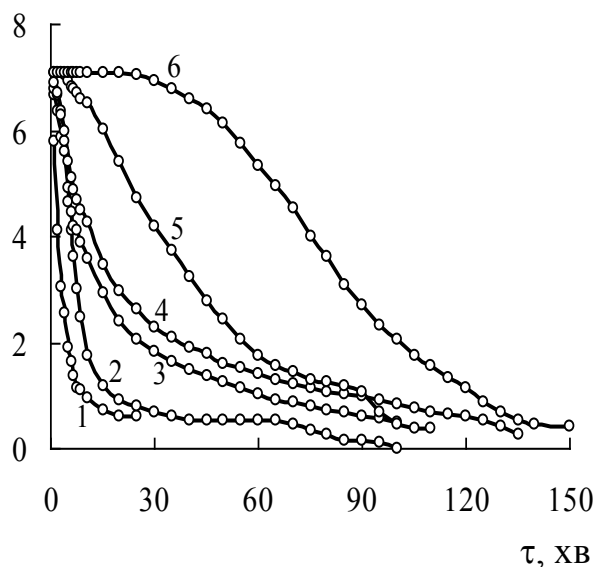


Рис. 7.4. Зміна швидкості розкладу озону в системах KCl/SiO₂ (1) та Mn(NO₃)₂-KCl/SiO₂ (2-6) при різних C_{Cl⁻}·10⁵, моль/г: 1 – 0,1; 2 – 0; 3 – 1,0; 4 – 4,0; 5 – 10,0; 6 – 40,0 (C_{Mn(NO₃)₂} = 1·10⁻⁶ моль/г; C_{O₃}^п = 200 мг/м³)

В табл. 7.5 узагальнені дані про вплив С_{Cl^-} на властивості $\text{Me}^{2+}/\text{SiO}_2$ -каталізаторів, з яких випливає, що зі збільшенням С_{Cl^-} у всіх системах $Q_{\text{досл}} > Q_{\text{т}}$ і число каталітичних циклів значно зростає.

Таблиця 7.5

Вплив С_{Cl^-} на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладу озону $\text{Me(II)}/\text{SiO}_2$ -каталізаторами
($m_{\text{к}} = 10$ г; $U = 3,2$ см/с; $\phi_{\text{ОПС}} = 60\%$; $T = 293$ К)

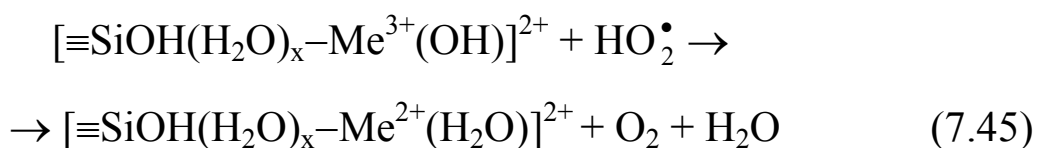
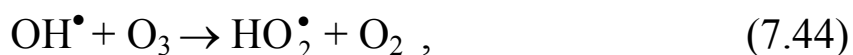
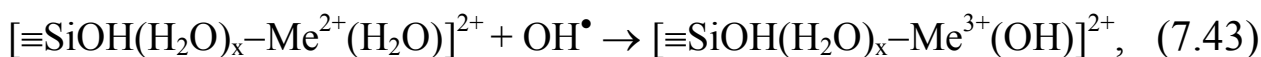
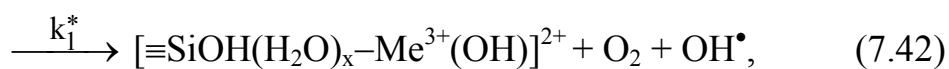
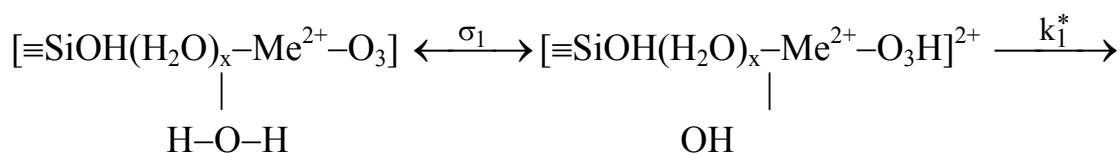
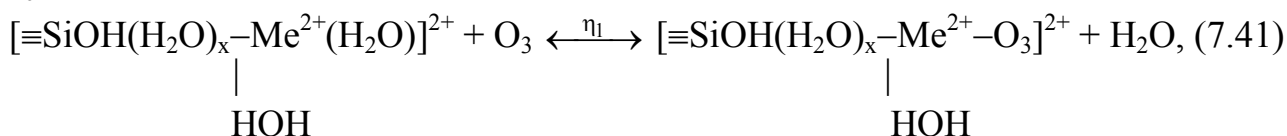
$\text{С}_{\text{Cl}^-} \cdot 10^5$, моль/г	$W_{\text{п}} \cdot 10^9$, моль/(г·с)	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$, моль O_3	$n = \frac{Q_{\text{досл}}}{Q_{\text{т}}}$	Каталізатор
0,2	2,5	0,28	3,0	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KCl/SiO}_2$ $\text{C}_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/г $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 400$ мг/м ³
2,0	3,0	0,36	4,0	
6,0	6,1	1,3	14,0	
20,0	13,2	5,6	62,0	
0	6,6	0,6	2,4	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{-KCl/SiO}_2$; $\text{C}_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 200$ мг/м ³
1,0	6,8	1,0	4,0	
4,0	6,9	1,4	5,6	
10,0	7,2	1,8	7,3	
40,0	7,2	3,5	14,0	
0	2,5	7,7	3,8	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-KCl/SiO}_2$; $\text{C}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г $\text{C}_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 1500$ мг/м ³
0,5	4,1	19,3	9,6	
1,0	4,3	8,9	4,4	
10,0	5,1	28,4	14,2	
15,0	5,1	33,3	16,6	
50,0	5,2	48,0	24	
75,0	4,7	56,1	28,0	

З отриманих даних випливає спільність механізмів розкладу озону нанесеними комплексами Cu(II) , Mn(II) і Co(II) .

7.5.2. Механізм розкладу озону $\text{Me}_{\text{aq}}^{2+}/\text{SiO}_2$ -комплексими

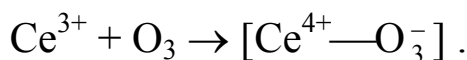
Якщо для синтезу поверхневих комплексів використовувати нітрати Co(II) , Cu(II) і Mn(II) , то відповідно до отриманих експериментальних результатів і уявлень про внутрішньосферні

механізми переносу електрона між Me^{2+} і O_3 роль місткового ліганду виконує координована молекула води і основні стадії реакції можуть бути записані так:



Молекула озону – більш сильний нуклеофіл, тому витісняє молекулу води з координаційної сфери Me^{2+} . Утворення проміжного комплексу за стадією (7.41) обумовлено електронними конфігураціями Me^{2+} ($\text{Co}^{2+} 3d^7$; $\text{Cu}^{2+} 3d^9$; $\text{Mn}^{2+} 3d^5$) і молекули озону, яка характеризується наявністю неподіленої пари електронів на σ -МО і вільними π^* -МО, що забезпечує як σ -донорну, так і π -акцепторну взаємодію в проміжному комплексі.

Завдяки переходу електронної густини з 3d-орбіталі Me^{2+} на π^* -антизв'язуючу МО молекули озону остання активується. Аналогічний механізм перерозподілу електронної густини у проміжному комплексі спостерігали за допомогою ЕПР-спектроскопії у ході дослідження реакції



Координована молекула води також активована, що полегшує відрив атома водню та приєднання його до молекули озону. Це не

суперечить загальним уявленням про участь молекули води у внутрішньосферному переносі електрона. Координований ОН-радикал є сильним окисником ($\varphi_{\text{ОН}\cdot/\text{H}_2\text{O}} = 2,81 \text{ В}$) і окиснює Me(II) до Me(III) за стадією (7.42). Окиснені форми Me(III) поведуться по-різному. Так, Co(III) – досить стійкий продукт реакції, який тільки через кілька годин відновлюється та переходить у вихідний стан Co(II) . Манган(III), як проміжний продукт окиснення Mn(II) озоном, у водних розчинах фіксувався спектрофотометричним методом. Купрум(III) – у край нестійка форма і виявити її в ході реакції можна тільки за допомогою спеціальної апаратури. При $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}$ ми спостерігали гранатово-рожеве забарвлення зразка каталізатора, характерне для Cu(III) . Також ця форма була виявлена в реакції розкладу пероксиду водню в присутності купруму(I). Наведене може свідчити на користь стадії (7.42) і у випадку купруму(II).

Відповідно до даних про розклад озону у воді ($\text{pH} \sim 7$), в слабколужних розчинах, а також іонами Fe(II) , HO_3 -радикал, що утворився, залишає внутрішню сферу Me^{2+} і швидко розкладається на кисень і ОН-радикал, який має властивість стабілізуватися на поверхні носіїв. Як сильний окисник ОН-радикал може окиснювати Me^{2+} (стадія (7.43)), або брати участь у стадіях розвитку ланцюгової реакції через взаємодію з молекулою озону (стадія (7.44)).

Інформація про реакції ОН-радикалу з Me^{n+} -іонами обмежена прикладами тільки для Mn^{2+} і Mn^{3+} (табл. 7.6).

Як реакції (7.50), (7.51), так і взаємодія O_3 з ОН-радикалом (7.54) перебігають із високими швидкостями і не лімітують процес. HO_2 -радикал, що утворюється за реакцією, для якого у воді $\text{pK}_a = 4,8$, на гідратованій поверхні SiO_2 ($\text{pH} \sim 5,0$) дисоціює ($\text{HO}_2\cdot \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\cdot^-$).

Обидва радикали, $\text{HO}_2\cdot$ і $\text{O}_2\cdot^-$, мають відновні властивості та можуть брати участь в реакції з Me^{3+} (Co^{3+} , Cu^{3+} , Mn^{3+}), регенеруючи вихідні форми каталізаторів (стадія 7.45).

Таблиця 7.6

Кінетичні та термодинамічні параметри деяких реакцій озону

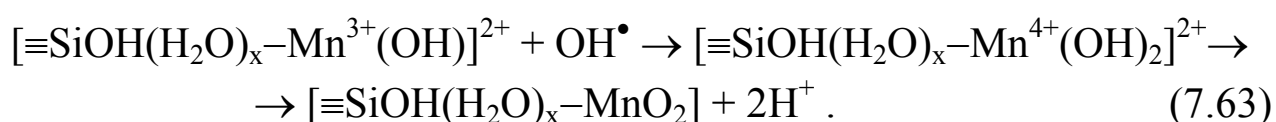
Реакція	Нормальний редокс-потенціал, В	Кінетична константа, л/моль·с
$2\text{Co}^{2+} + \text{O}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (7.46)	$\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,81$	1,96
$2\text{Cu}^{2+} + \text{O}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (7.47)	$\varphi_{\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}} = 1,8$	---
$\text{Mn}^{2+} + \text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet$ (7.48)	$\varphi_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = 1,51$	$3,8 \cdot 10^3$ $1,8 \cdot 10^3$
$\text{Mn}^{3+} + \text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet$ (7.49)	$\varphi_{\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}} = 1,63$	21,0 50,0
$\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (7.50)	$\varphi_{\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}} = 2,81$	$1,4 \cdot 10^8$
$\text{Mn}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$ (7.51)		$1 \cdot 10^8$
$2\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ (7.52)		$K = 2 \cdot 10^3$ $K = 1 \cdot 10^9$
$\text{Cl}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}_2$ (7.53)	$\varphi_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = 0,81$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$\text{O}_3 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$ (7.54)		$2,5 \cdot 10^7$ $1,0 \cdot 10^8 \div 3,0 \cdot 10^9$
$\text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$ (7.55)		$1,4 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$
$\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$ (7.56)		$5 \cdot 10^{10}$
$\text{O}_3^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{O}_2^- + \text{HO}_2^\bullet$ (7.57)		$2 \cdot 10^{10}$
$\text{O}_3^- + (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2 + \text{OH}^-$ (7.58)		20-30
$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (7.59)		$5 \cdot 10^9$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ (7.60)		$(1,7-6,5) \cdot 10^7$
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$ (7.61)		0,01
$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{HO}_2^\bullet$ (7.62)		$5,5 \cdot 10^6$

Аналіз механізмів реакцій Me^{n+} з озоном і умов переваги конкурентних реакцій показує, що крім $\text{HO}_2^\bullet$ і O_2^- -радикалів у стадії (7.45) можуть брати участь і інші відновники. Так, наприклад, при високих концентраціях озону або після тривалого озонування Me(II) переходить в Me(III) і тоді реакцію (7.43) можна не враховувати;

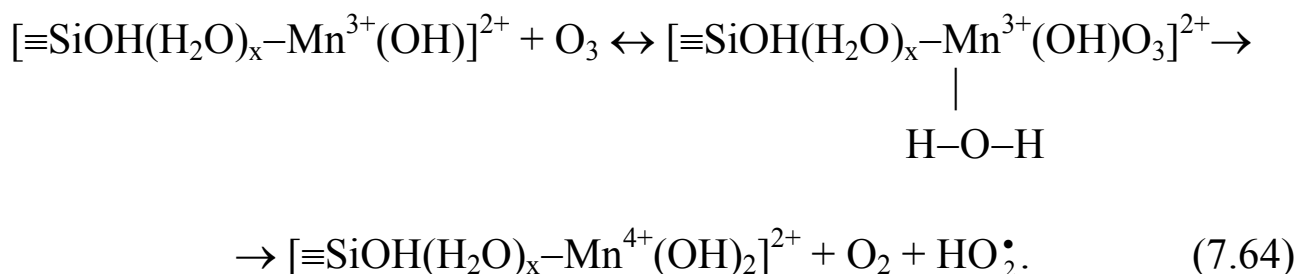
швидка рекомбінація ОН-радикалів ($2\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) (7.59) приведе до утворення пероксиду водню, який може відновлювати Me(III) до Me(II) , або взаємодіяти з озоном (константи швидкості суттєво залежать від форми знаходження пероксиду водню), або ОН-радикалом (7.60).

З урахуванням редокс-потенціалів пар $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$ і $\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$ термодинамічно можлива участь молекул води в стадії відновлення (7.45). Відновна здатність вказаних частинок зменшується у ряді $\text{HO}_2^\bullet > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}$.

У випадку $\text{Mn(NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ -системи процес не закінчується утворенням Mn(III) . За стадією (7.42), відповідно уявленням про двохелектронний механізм, перебігає окиснення ОН-радикалом Mn(III) до Mn(IV) і перетворення гідроксиду в оксидну форму Mn(IV) :



Можливий і інший шлях реакції за участю молекули озону:

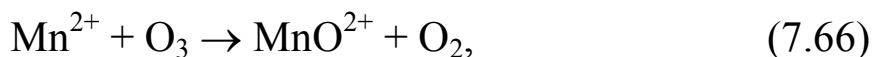


Аналіз даних, узагальнених у табл. 7.6, показує, що константа швидкості окиснення Mn(II) (7.48) приблизно в 100 разів вище, ніж константа швидкості окиснення Mn(III) (7.49). Це може бути обумовлено більшим редокс-потенціалом пари $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Оскільки ОН-радикал – сильний окисник, реакції (7.50) і (7.51) характеризуються досить високими значеннями констант швидкості, тому можна вважати, що Mn^{4+} з'являється вже на початку реакції. Однак у розчині Mn(IV) визначається тільки після того, як Mn(II) повністю прореагував, а вміст Mn(III) досягає максимального значення. До цього часу на озонограмі спостерігається стаціонарна

ділянка ($C_{O_3}^k = \text{const}$). Далі концентрація Mn^{3+} зменшувалася, а $C_{Mn^{4+}}$ і $C_{O_3}^k$ зростали практично симбатно. Хоча значення константи рівноваги реакції (7.52), знайдені незалежним шляхом, значно відрізняються (табл. 7.6), однак внесок реакції диспропорціонування Mn^{3+} в Mn^{4+} і Mn^{2+} у кінетику процесу є істотним. Подальше окиснення Mn(IV) до Mn(VII) за реакцією



перебігає швидко при порівняно низьких вихідних концентраціях Mn(II), наприклад, $C_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Однак при $C_{Mn^{2+}} \sim 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л реакція (7.65) практично не має місця. Слід зазначити, що приблизно при таких же співвідношеннях констант швидкості окиснення Mn(II) і Mn(III) ($\sim 10^2$) ми також спостерігали зміну стехіометрії реакції, що, очевидно, вплине на механізм переносу електрону в проміжному комплексі (7.41). На користь цього свідчать наступні дані: при $C_{Mn(II)} \geq 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г хлорид-іони практично не впливають на кінетику процесу; OH-радикали не виявляються за допомогою тестової реакції із третбутанолом. На основі цих результатів зроблено висновок, що процес здійснюється за двохелектронним механізмом з переносом атома кисню і утворенням манганіл-іону MnO^{2+} :

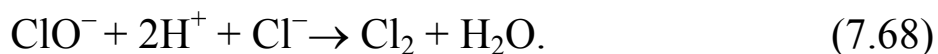


Аналогічний механізм обговорюється у випадку окиснення озоном Ag(I) і Fe(II). Для окиснення хлорид-іонів озоном також передбачається двохелектронний механізм – перенос атома кисню за реакцією (7.53), яка характеризується дуже незначною константою швидкості (табл. 7.6). Досліди з міченим киснем показали можливу участь одного кисню від молекули води. Дотепер ці механізми вважаються до кінця не з'ясованими.

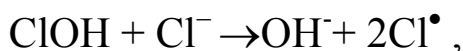
7.5.3. Механізм розкладу озону $MeCl_j^{2-j}/SiO_2$ -комплексими

Активність Co(II), Cu(II) і Mn(II) ($C_{Mn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г) зростає із введенням хлорид-іонів (табл. 7.5). Самі Cl^- -іони окиснюються

озоном з дуже низькою швидкістю як у воді (табл. 7.6), так і на SiO_2 . Швидкість реакції лімітується стадією переносу атома кисню (7.53), за якою іде швидка реакція:



Спільна присутність іонів Me^{n+} і Cl^- прискорює розклад озону. Це відбувається за рахунок появи радикалу

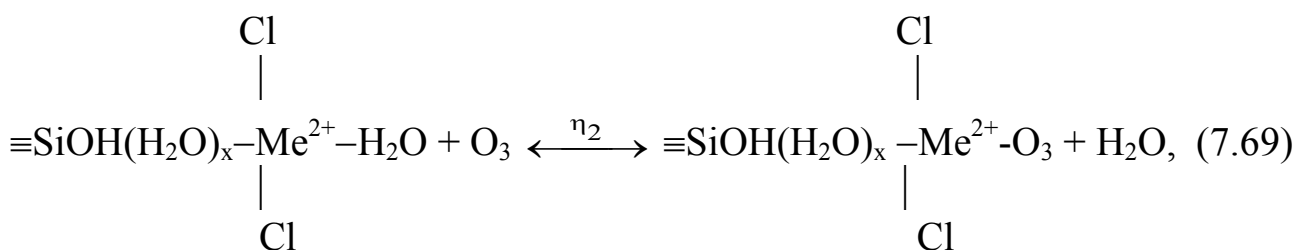


здатного окиснювати, наприклад, комплекс $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ або Co^{2+} .

Прискорююча дія Cl^- -іонів полягає в їх участі в стадії переносу електрона від Me^{2+} до координованої молекули озону, тобто Cl^- -іон виступає в якості місткового ліганду. Відповідно до кореляційного рівняння (4.23) заміна координованої молекули води в аквакомплексах $\text{Me}(\text{II})$ на хлорид-іон призведе до зростання константи швидкості реакції, тому що збільшуються ϕ_x ($\phi_{\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = 0,88 \text{ В}$, $\phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$) і співвідношення α_x/α'_x (хлоридні комплекси $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Mn}(\text{II})$ більш стійкі, ніж аквакомплекси).

На основі результатів аналізу кінетичних даних щодо розкладу озону $\text{MeCl}_j^{2-j}/\text{SiO}_2$ -комплексами при різних C_{Cl^-} встановлені області існування різних хлоридних комплексних форм $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Mn}(\text{II})$, закріплених на SiO_2 і визначено склад комплексів, відповідальних за реакцію: у випадку $\text{Co}(\text{II})$ – CoCl_{aq}^+ , CoCl_{2aq} , CoCl_{3aq}^- , CoCl_4^{2-} ; $\text{Cu}(\text{II})$ – CuCl_{aq}^+ , CuCl_{2aq} ; $\text{Mn}(\text{II})$ – MnCl_{aq}^+ , MnCl_{2aq} (табл. 7.7).

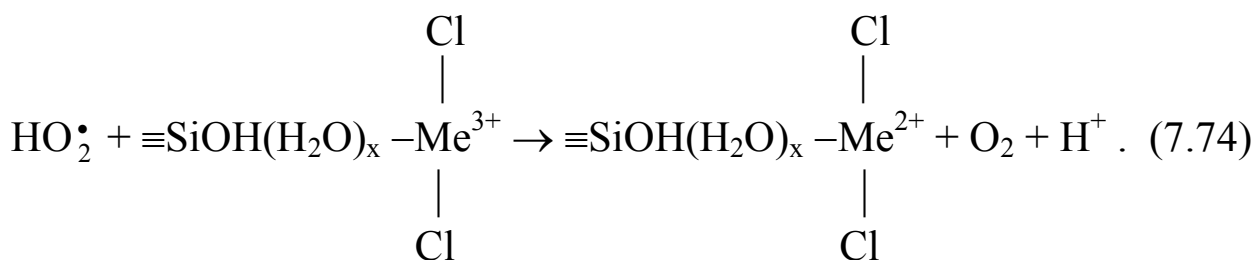
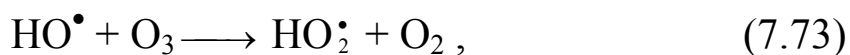
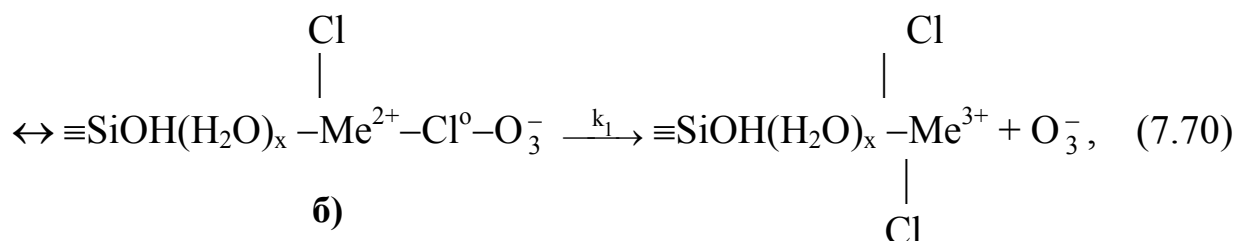
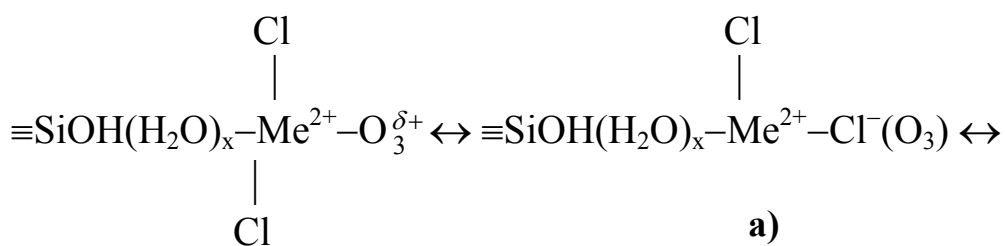
Основні стадії реакції розкладу озону, що наведені нижче, записані за участю комплексів складу MeCl_{2aq} . При цьому враховується модель внутрішньосферного механізму переносу електрона в проміжному комплексі:



Таблиця 7.7

Склад, послідовні константи стійкості (α_j) $\text{MeCl}_j^{2-j}/\text{SiO}_2$ -комплексів та їх активність у реакції розкладу озону

Рівноваги	Склад комплексу	Послідовні константи стійкості, α_j	Кінетичні константи, $K_j \cdot 10^2$, л/моль·с
Система $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$-KCl/SiO₂			
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{Co}^{2+}_{aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}^+_{aq} + \text{H}_2\text{O}$	CoCl^+_{aq}	$\alpha_1 = 50 \pm 5$	$K_1 = 0,50 \pm 0,05$
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}^+_{aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}_{2aq} + \text{H}_2\text{O}$	CoCl_{2aq}	$\alpha_2 = 9,2 \pm 0,9$	$K_2 = 0,60 \pm 0,06$
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}_{2aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}^-_{3aq} + \text{H}_2\text{O}$	CoCl^-_{3aq}	$\alpha_3 = 8,3 \pm 0,8$	$K_3 = 1,1 \pm 0,11$
Система CoCl_2-KCl/SiO₂			
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}_{2aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}^-_{3aq} + \text{H}_2\text{O}$	CoCl^-_{3aq}	$\alpha_3 = 5,6 \pm 0,6$	$K_3 = 1,4 \pm 0,14$
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}^-_{3aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{CoCl}^{2-}_4 + \text{H}_2\text{O}$	CoCl^{2-}_4	$\alpha_4 = 0,66 \pm 0,07$	$K_4 = 3,6 \pm 0,36$
Система $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$-KCl/SiO₂			
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_xCu^{2+}_{aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_xCuCl^+_{aq} + \text{H}_2\text{O}$	$CuCl^+_{aq}$	$\alpha_1 = 33 \pm 3$	$K_1 = 1,4 \pm 0,14$
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_xCuCl^+_{aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_xCuCl_{2aq} + \text{H}_2\text{O}$	$CuCl_{2aq}$	$\alpha_2 = 2,0 \pm 0,2$	$K_2 = 6,0 \pm 0,6$
Система CuCl_2-KCl/SiO₂			
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_xCu^{2+}_{aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_xCuCl^+_{aq} + \text{H}_2\text{O}$	$CuCl^+_{aq}$	$\alpha_1 = 36 \pm 4$	$K_1 = 1,6 \pm 0,16$
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_xCuCl^+_{aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_xCuCl_{2aq} + \text{H}_2\text{O}$	$CuCl_{2aq}$	$\alpha_2 = 2,5 \pm 0,2$	$K_2 = 10,0 \pm 1$
Система $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$-KCl/SiO₂			
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{Mn}^{2+}_{aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{MnCl}^+_{aq} + \text{H}_2\text{O}$	MnCl^+_{aq}	$\alpha_1 = 9,4 \pm 0,9$	$K_1 = 10,0 \pm 1$
$\equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{MnCl}^+_{aq} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{MnCl}_{2aq} + \text{H}_2\text{O}$	MnCl_{2aq}	$\alpha_2 = 1,3 \pm 0,1$	$K_2 = 25,1 \pm 2$



Відповідно до запропонованого механізму на стадії (7.69) утворюється проміжний комплекс між MeCl_2 і молекулою озону. Стадія (7.70) відображує ряд перетворень, які здійснюються в проміжному комплексі: σ -донорний перенос електронної густини з молекули озону на центральний атом, що призводить до появи позитивного заряду на молекулі O_3 , ослаблення зв'язку $\text{Me}-\text{Cl}$ і посилення нуклеофільної атаки Cl^- -іоном молекули O_3 . Хлорид-іон віддає електрон координованій молекулі O_3 , перетворюючись у радикал $\text{Cl}^\bullet$, який має підвищену реакційну здатність і окиснює внутрішньосферно Me^{2+} до Me^{3+} , озонід-іон залишає внутрішню сферу. Остання стадія, що характеризується константою швидкості k_2 , є лімітуючою. Сукупність реакцій (7.69) і (7.70) може бути доповнена стадією внутрішньосферного редокс-розпаду хлоридних комплексів $\text{Me}(\text{III})$, що утворилися. Це обумовлено більш високими

редокс-потенціалами пар Co(III)/Co(II), Cu(III)/Cu(II) і Mn(III)/Mn(II) у порівнянні з $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$.



Внесок реакції (7.75) є істотним у ході розкладу озону розчиненими і нанесеними на SiO_2 хлоридними комплексами паладію(II). Відмічені нами стаціонарні ділянки на початковій стадії розкладу озону при високих $\text{C}_{\text{Me(II)}}$ також можуть бути обумовлені перебігом реакції (7.75). Подальші перетворення O_3^- -радикалу здійснюються швидко і завершуються утворенням HO_2 -радикалу, який здатний відновлювати Me^{3+} (7.74), обумовлюючи багаторазову участь Me^{2+} у реакції розкладу озону. Стаціонарний розклад озону може бути досягнутий за умови, що швидкості реакцій окиснення Me(II) озоном, внутрішньосферного редокс-перетворення хлоридних комплексів Me(III) і відновлення Me(III) радикалом HO_2 стають однаковими.

Як впливає з аналізу кінетичних даних і запропонованого механізму реакції, розклад озону $\text{MeX}_j^{2-j}/\text{SiO}_2$ -комплексами є досить складним процесом. Навіть при відпрацьованій сучасній методології та техніці дослідження рідиннофазних реакцій озону отримати математичний опис цих процесів у повному обсязі не вдається, тому, як правило, пропонують кінетичні рівняння, обмежені певними умовами. У випадку розкладу озону закріпленими на силікагелі металокомплексами вивчити кінетику окремих стадій, а саме (7.71)-(7.75), не виявляється можливим. При певних співвідношеннях $[\text{Me}^{2+}]/[\text{O}_3]$ і C_{Cl^-} на ранній стадії процесу можна взяти до уваги тільки стадії окиснення озоном металокомплексів (7.69) і (7.70). З урахуванням природи лімітуючої стадії (k_2) емпіричний закон швидкості запишеться у вигляді:

$$W = k_2 [\text{MeCl}_2(\text{O}_3)], \quad (7.76)$$

або

$$W = k_2 \eta_2 [\text{MeCl}_2][\text{O}_3]. \quad (7.77)$$

Рівняння (7.77) в узагальненому вигляді можна переписати так:

$$k_{\text{еф}} = \frac{W}{C_{\text{Me}^{2+}} \cdot C_{\text{O}_3}} = \sum_{j=1}^n K_j \chi_j, \quad (7.78)$$

де $K_j = k_j \eta_j$ – парціальна кінетична константа, що характеризує реакційну здатність комплексу встановленого складу; χ_j – частка цього комплексу. Кінетичним методом ідентифіковано склад хлоридних комплексів Co(II) , Cu(II) і Mn(II) , відповідальних за розклад озону (табл. 7.7), що дозволяє у кожному випадку конкретизувати рівняння (7.78).

7.5.4. Кінетика розкладу озону каталізаторами MeCl_2/AB ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}$)

Відомо, що активоване вугілля досить ефективно розкладає озон і його використовують самостійно або як носій каталізаторів розкладу озону. Детально вивчена кінетика низькотемпературного розкладу озону АВ різного походження і показано, що їх активність зростає в ряді $\text{СКН-К} < \text{АРТ} < \text{КАД-йодний} < \text{АГ-3} \ll \text{СКН-2М}$ (табл. 7.8).

Таблиця 7.8

Структурно-адсорбційні та захисні властивості АВ

АВ	Об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$			$\tau_{\text{ГПК}}, \text{хв}$	Умови
	$V_{\text{мі}}$	$V_{\text{ме}}$	V_{Σ}		
СКН-К	0,20	0,03	0,55	0	$C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 10 \text{ мг/м}^3$; $U = 3,2 \text{ см/с}$; $m_{\text{к}} = 1,5 \text{ г}$; $\tau' = 0,19 \text{ с}$; $\phi_{\text{ОПС}} = 65\%$; $T = 293 \text{ К}$
СКН-2М	0,43	0,22	0,93	$\gg 3600$	
КАД-йодний	0,34	0,15	1,00	90	
АГ-3	0,35	0,14	0,8	600	
АРТ	не лімітується			45	
КАД-йодний	0,34	0,15	1,00	1800	$C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 1,5 \text{ мг/м}^3$; $U = 6,2 \text{ см/с}$; $m_{\text{к}} = 1 \text{ г}$; $\tau' = 0,16 \text{ с}$;
АГ-3	0,35	0,14	0,8	2000	

На рис. 7.5 наведені кінетичні криві $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} - \tau$ розкладу озону зразками: АВ (КАД-йодний), CuCl_2/AB , CoCl_2/AB і MnCl_2/AB . При вказаних $C_{\text{Me}^{2+}}$ досягався максимальний ступінь розкладу озону.

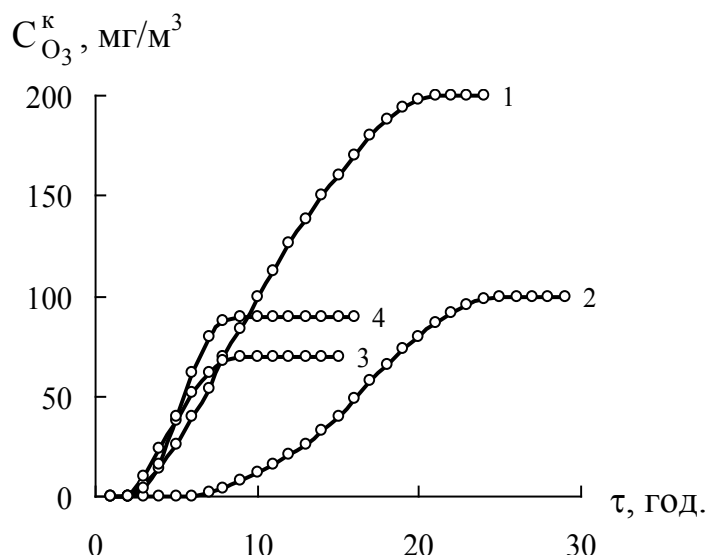


Рис. 7.5. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі у ході розкладу озону в системах АВ

(КАД-йодний) (1); $CuCl_2/AB$ (2); $MnCl_2/AB$ (3); $CoCl_2/AB$ (4)

$(C_{CuCl_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}; C_{MnCl_2} = 5,0 \cdot 10^{-4}; C_{CoCl_2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/Г)};$

$C_{O_3}^n = 500 \text{ мг/м}^3; m_k = 2 \text{ г}; T = 291 \text{ К}; U = 3,7 \text{ см/с})$

Видно, що для АВ концентрація озону на виході наростає і тільки через 17 годин при $C_{O_3}^k \sim 180 \text{ мг/м}^3$ наближається до стаціонарної. У випадку металокомплексів стаціонарний режим настає раніше і ступінь розкладу озону (%) становить для $MnCl_2$ – 86; $CoCl_2$ – 82; $CuCl_2$ – 80. Можна зробити висновок, що активність $MeCl_2/AB$ -каталізаторів хоча й близька, але $MnCl_2/AB$ більш активний.

7.5.5. Розклад озону каталізатором $CuCl_2/BBM$

Детально вивчена кінетика розкладу озону вуглецевими волокнистими матеріалами (BBM) і каталізатором $CuCl_2/BBM$ в області концентрацій озону від 1,5 до 1500 мг/м³. Показано, що озон розкладається переважно каталітичним шляхом із встановленням стаціонарного режиму, який визначається фізико-хімічними і структурними характеристиками BBM, а також макрокінетичними факторами процесу. При концентрації озону 1,5 мг/м³ BBM забезпечують розклад озону до концентрацій набагато нижче ГПК (табл. 7.9).

Таблиця 7.9

Залежність $\tau_{ГПК}$ від структурно-адсорбційних характеристик ВВМ (ТСА) у реакції розкладу мікроконцентрацій озону при різних лінійних швидкостях ($C_{O_3}^n = 1,5 \text{ мг/м}^3$; $T = 293 \text{ К}$; $\phi_{ОПС} = 60 \%$)

Зразок	$V_{mi}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{me}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$\frac{V_{mi}}{V_{me}}$	$\tau_{ГПК}, \text{ ГОД.},$ при різних $U, \text{ см/с}$				
				1,8	3,4	4,4	5,3	10,0
Неактивований ВВМ	—	—	—	4,0	2,0	1,0	30 хв	10 хв
ТСА-1	0,240	0,035	6,8	12	7	5	4	20 хв
ТСА-2	0,300	0,070	4,2	40	18	13	8	35 хв
ТСА-3	0,330	0,100	3,3	>60	42	26	12	1,0
ТСА-4	0,370	0,124	3,0	>60	69	34	17	1,5
ТСА-5	0,350	0,120	2,9	>60	>70	36	20	1,7
ТСА-6	0,420	0,210	2,0	>60	>70	65	32	2,5

Видно, що зміна структурних характеристик ВВМ суттєво впливає на ефективність розкладу озону. Так, неактивований ВВМ, у якому відсутні мікро- і мезопори, а також кислотні та основні функціональні групи, малоефективний в реакції розкладу озону: найбільше значення $\tau_{ГПК}$ досягається при $U = 1,8 \text{ см/с}$ і зменшується зі збільшенням лінійної швидкості. Активовані ВВМ (ТСА-1–6) з високорозвиненою пористою структурою (у зазначеному ряді зростає об'єм мікро- і мезопор, але співвідношення V_{mi}/V_{me} зменшується) забезпечують досить великий час захисної дії у ході розкладу озону. При лінійній швидкості $U = 1,8 \text{ см/с}$ для всіх зразків, крім ТСА-1 і ТСА-2, $\tau_{ГПК}$ не досягалось, тому випробування захисних властивостей ВВМ припиняли через 60 годин. При $U > 1,8 \text{ см/с}$ виявляється вплив параметру V_{mi}/V_{me} відповідних ВВМ на час їх захисної дії: при однаковій лінійній швидкості ОПС зі зменшенням співвідношення об'ємів мікро- і мезопор час захисної дії зростає, що вказує на збільшення доступної для озону поверхні ВВМ, хоча висловлювалася думка, що розклад озону відбувається тільки на зовнішній поверхні

вуглецевих матеріалів. Для того самого ТСА зі збільшенням лінійної швидкості $\tau_{ГПК}$ суттєво зменшується, особливо при $U = 10$ см/с, що обумовлено значним скороченням ефективного часу контакту ($\tau' = 4 \cdot 10^{-3}$ с) молекули озону з активними центрами вуглецевого матеріалу.

Захисні властивості ВВМ підвищуються внаслідок нанесення хлориду купруму(II) (рис. 7.6). Для високопористих ВВМ ($V_{mi} = 0,370$ і $V_{me} = 0,124$ см³/г) із рН водної витяжки $\geq 9,0$ при $C_{CuCl_2} \geq 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г озон розкладається у стаціонарному режимі, у якому $C_{O_3}^k < ГПК_{O_3}$.

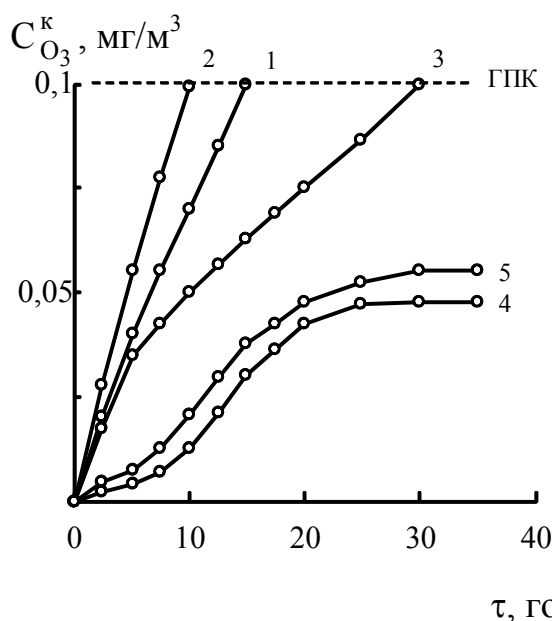


Рис. 7.6. Зміна кінцевої концентрації озону в системі $CuCl_2$ /ТСА-4 при різних $C_{CuCl_2} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,5; 5 – 25,0 ($C_{O_3}^n = 1,5$ мг/м³; $U = 5,3$ см/с; $\phi = 60$ %; $T = 293$ К)

7.5.6. Кінетика розкладу озону комплексами 3d-металів, закріпленими на природних сорбентах

Природні сорбенти різного хімічного та мінералогічного складу (табл. 7.10) використовували як носії комплексів 3d-металів MeX_2 ($Me = Cu, Co, Mn$; $X = Cl^-, NO_3^-$). Враховуючи походження природних сорбентів та їх хімічний склад (крім активних в реакції розкладу озону Al_2O_3 і Fe_2O_3 , присутні також оксиди титану, мангану, органічні домішки), необхідно оцінити внесок в реакцію розкладу озону безпосередньо вихідних сорбентів.

Хімічний та фазовий склад природних сорбентів

Зразок	Хімічний склад, мас. %			pH _s *	Родовище
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
Клиноптилоліт П-Кл	71,5	13,1	0,9	7,90	Сокирницьке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001
Базальтовий туф П-БТ(1)*	63,6	19,6	10,5	6,15	Полоцьке II (Рівненська обл.) Глибина залягання 20-30 м
Трепел П-Тр(К)	80,2	3,6-10	1,1-7,8	8,75	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2-00374485-04:2005

* – рівноважне значення рН суспензії

З рис. 7.7 видно, що для природних клиноптилоліту та трепелу концентрація озону на виході з реактору швидко наростає і через 15-20 хв $C_{O_3}^k = C_{O_3}^n$. Природний базальтовий туф більш активний в реакції розкладу озону, і тільки через 120 хв. кінцева концентрація озону наближується до початкової. Така поведінка зразка П-БТ(1)* пов'язана з підвищеним вмістом активних оксидів, а саме Al₂O₃ і Fe₂O₃.

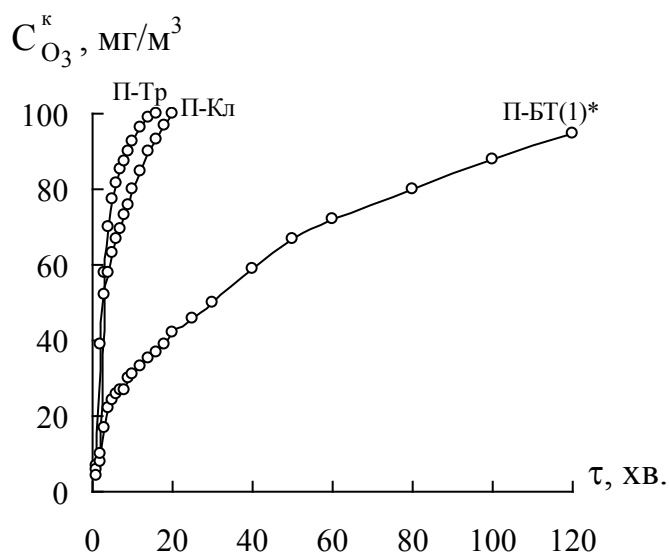


Рис. 7.7. Кінетика розкладу озону природними сорбентами

($C_{O_3}^n = 100$ мг/м³; $m = 10$ г; $U = 3,2$ см/с; $T = 293$ К)

На кінетику розкладу озону композиціями, що містять MeX_2 ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}; \text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) і носії П-Кл, П-БТ(1)* і П-Тр(К) суттєво впливають природа іона металу, ліганду та носія. На рис. 7.8 наведені кінетичні криві розкладу озону каталізаторами $\text{MeX}_2/\text{П-Тр}$ з однаковим вмістом MeX_2 ($1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г). Очевидно, що найменшу активність виявляє $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-Тр}$ – дослід закінчується вже через 25 хв, стаціонарний розклад озону відсутній.

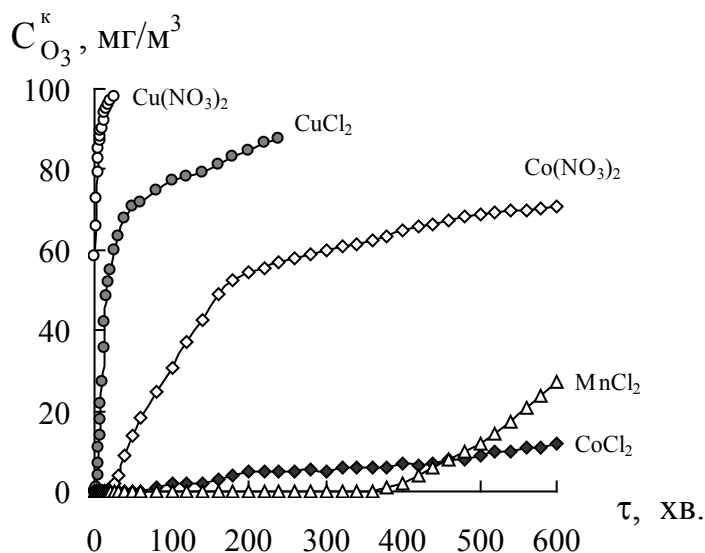


Рис. 7.8. Кінетика розкладу озону каталізаторами $\text{MeX}_2/\text{П-Тр}$
 ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}; \text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) ($C_{\text{Me(II)}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 100$ мг/м³)

На основі кінетичних залежностей (рис. 7.8) та результатів стехіометричного і кінетичного аналізу даних для зразків з однаковою концентрацією Me(II) отримано наступний ряд активності: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-Тр} < \text{CuCl}_2/\text{П-Тр} < \text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{П-Тр} \ll \text{CoCl}_2/\text{П-Тр} \approx \text{MnCl}_2/\text{П-Тр}$.

У разі використання базальтового туфу кінетичні закономірності розкладу озону (рис. 7.9) свідчать про такий ряд активності: $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^* < \text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^* < \text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$. Якщо в якості носія використовувати П-Кл, то тільки CoCl_2 і MnCl_2 виявили достатню активність (рис. 7.10).

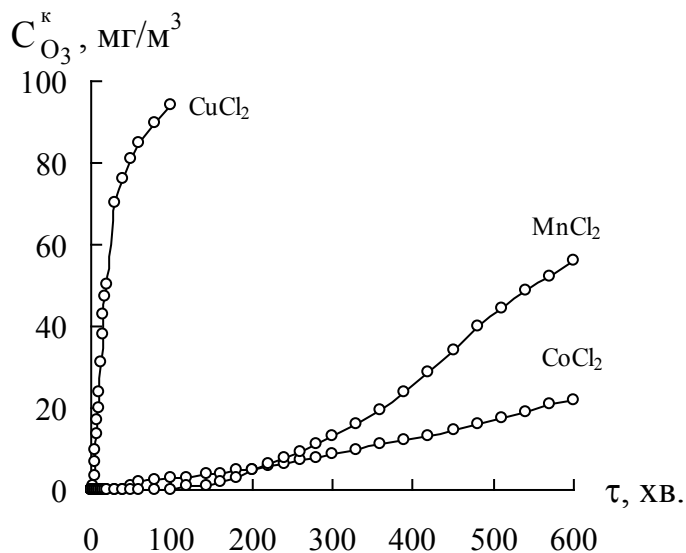


Рис. 7.9. Кінетика розкладу озону каталізаторами $\text{MeCl}_2/\Pi\text{-BT}^*$
 ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) ($C_{\text{MeCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{O}_3}^{\Pi} = 100$ мг/м³)

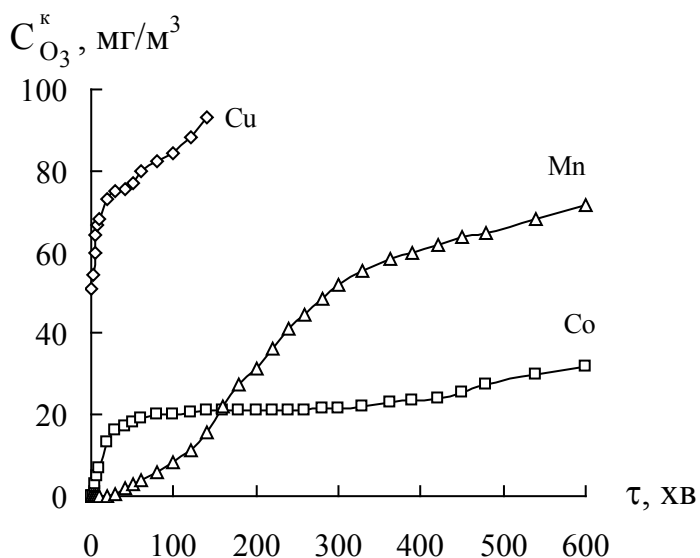


Рис. 7.10. Кінетика розкладу озону каталізаторами $\text{MeCl}_2/\Pi\text{-Кл}$
 ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) ($C_{\text{MeCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{O}_3}^{\Pi} = 100$ мг/м³)

Таким чином, природні сорбенти можна використовувати як носії металокомплексних каталізаторів розкладу озону. Важливо наголосити, що в цьому випадку, на відміну від каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю, для досягнення каталітичного ефекту іонів металів, попередня кислотна активація носія не обов'язкова.

7.5.7. Кінетика розкладу озону іммобілізованими на аеросилі комплексами 3d-металів з основами Шиффа

Внаслідок функціоналізації поверхні кремнезему шляхом іммобілізації лігандів, зокрема, оксіальмінів (основ Шиффа), характер зв'язку центрального атому з поверхнею повинен різко змінитися, оскільки основи Шиффа є типовими хелатоутворюючими лігандами, і така зміна, безсумнівно, позначиться на реакційній здатності комплексів відносно озону.

У цьому підрозділі розглядається кінетика взаємодії озону з γ -амінопропілаеросилом (АПА), іммобілізованими основами Шиффа ($L/\overline{Si}$) та їх комплексами з $Cu(II)$, $Co(II)$ і $Mn(II)$. Наведені дані про склад, будову і реакційну здатність комплексів $M(L)_2/\overline{Si}$.

Розклад озону γ -амінопропілаеросилом і оксіальдімінопропілами. Озон, як сильний окисник, взаємодіє з газоподібними і розчиненими органічними сполуками різних класів. Повнота окиснення (ступінь мінералізації) органічних сполук може бути підвищена завдяки застосуванню пористих носіїв, особливо АВ і ВВМ, здатних не тільки адсорбувати органічну сполуку, тим самим концентруючи її, але й самостійно розкладати озон, ініціюючи появу ОН-радикалів – більш сильних окисників, ніж озон.

На рис. 7.11 показано вплив концентрації амінопропільних груп ($C_{АПА}$) на кінетику розкладу озону. Зі зменшенням $C_{АПА}$ різко скорочується час реакції, однак початкова швидкість реакції (W_p) зменшується незначно, усього в 1,3 рази, що дуже часто спостерігається при окисненні озоном органічних речовин, узятих у надлишку стосовно окисника.

На рис. 7.12 показані кінетичні криві $W - \tau$, отримані для іммобілізованих на аеросилі лігандів $L/\overline{Si}$, де $L = L1, L3-L6$ (див. п. 3.4.6). Видно, що, незалежно від природи ліганду, характер кінетичних кривих зберігається, крім $L5$, коли швидкість реакції різко зменшується протягом 20 хв. Хоча початкова швидкість реакції мало залежить від природи ліганду, проте, наприклад, через 30 хв у ряді $L5 < L1 < L3 < L6 < L4$ швидкість реакції зростає вдвічі.

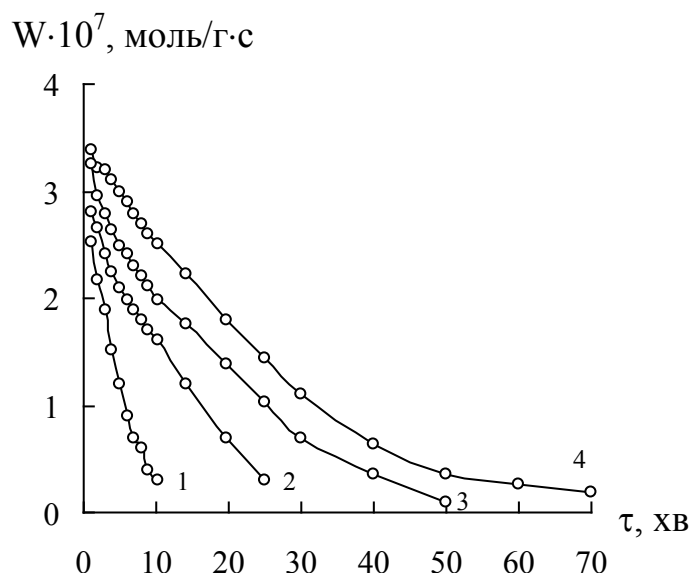


Рис. 7.11. Зміна швидкості реакції (W) у часі (τ) у ході розкладу озону АПА при $C_{\text{АПА}} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0,85; 2 – 1,75; 3 – 3,7; 4 – 7,2 ($C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

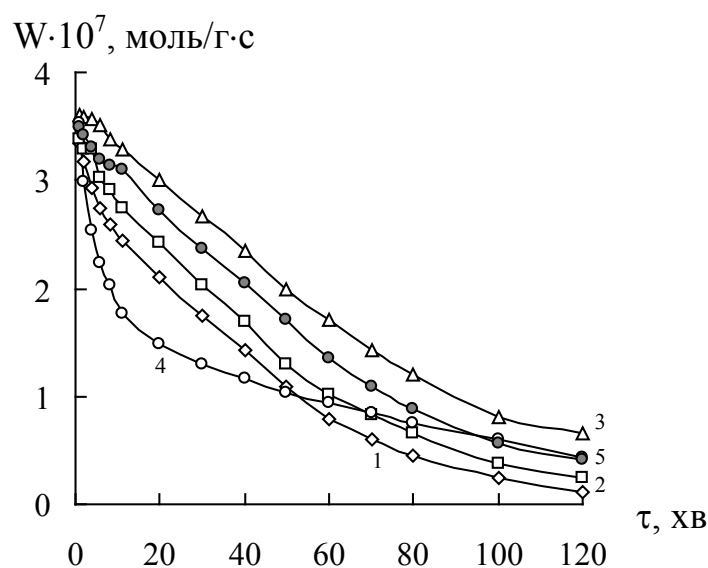
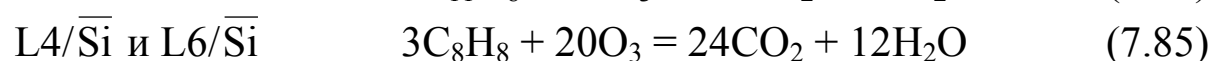
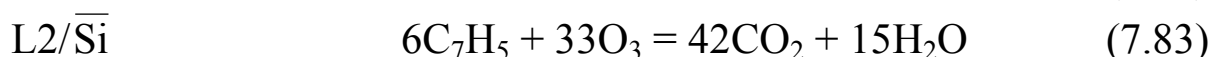
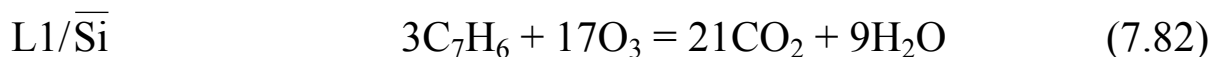
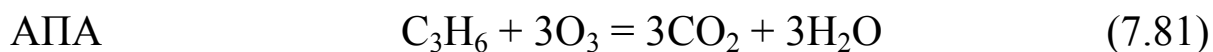


Рис. 7.12. Зміна W у часі у ході розкладу озону лігандами $L/\overline{\text{Si}}$: 1 – L_1 ; 2 – L_3 ; 3 – L_4 ; 4 – L_5 ; 5 – L_6 ($C_{L_1, L_3, L_6} = 7,0 \cdot 10^{-4}$; $C_{L_4} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{L_5} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Кінетичні дані свідчать про те, що зі збільшенням початкової концентрації озону $W_{\text{п}}$ пропорційно зростає, а константа швидкості k_1 має практично стале значення. Обидві ці залежності підтверджують, що на початковому етапі реакції спостерігається перший порядок

реакції щодо озону, який на момент напівперетворення озону змінюється – константа $k_{1/2}$ зменшується приблизно на порядок і змінюється всередині серії. Отримані результати свідчать про взаємодію АПА і $L/\overline{Si}$ з озоном згідно з радикально-ланцюговим механізмом. Стехіометричний аналіз здійснювали з урахуванням реакцій (7.82)-(7.86).



Кількісними критеріями служили: стехіометричний коефіцієнт $n_L = Q_{\text{досл}}/Q_p$, ($Q_{\text{досл}}$ – експериментальне значення кількості озону, що прореагувало, моль O_3 ; Q_p – кількість моль реагенту) і коефіцієнт $n_{CH} = Q_{\text{досл}}/Q_{CH}$, який показує ступінь мінералізації (в %) вуглеводневої частини лігандів. З аналізу даних впливають такі висновки. Зі збільшенням $C_{O_3}^n$ коефіцієнт n_L зростає для АПА, є постійним для L1 і мало змінюється для інших лігандів; при $C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л коефіцієнт n_L зростає у ряді АПА < L1 = L2 < L3 < L6 < L4 $\approx$ L5; для L3-L6 $n_L > 1$. Для усіх лігандів коефіцієнт n_{CH} , що характеризує повноту окиснення органічної частини молекули, при $C_{O_3}^n = (4,2 \div 10,5) \cdot 10^{-6}$ моль/л не перевищує 30%, за винятком АПА (33%). Зі збільшенням вмісту АПА та іммобілізованих лігандів L1-L6 спостерігаються такі закономірності: зі зростанням C_L майже у 8 разів константа швидкості реакції k_1 змінюється незначно у випадку АПА і L1, а для L4 і L6 збільшується майже у два рази; зі збільшенням C_L кількість озону, що розклався ($Q_{\text{досл}}$) зростає практично пропорційно, а коефіцієнти n_L і n_{CH} мало змінюються.

Іммобілізовані на аеросилі комплекси $ML_2/\overline{Si}$ ($M = Cu, Co, Mn$; $L = L1-L6$). На рис. 7.13 в координатах $W - \tau$ наведені кінетичні криві

розкладу озону комплексами $\text{Cu(L)}_2/\overline{\text{Si}}$. Для всіх комплексів купруму(II) швидкість реакції у часі знижується.

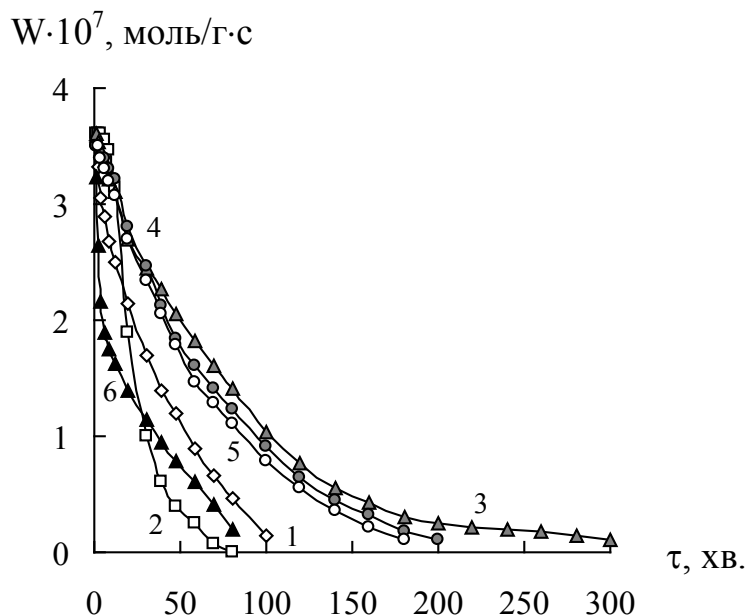


Рис. 7.13. Зміна швидкості реакції у часі у ході розкладу озону комплексами $\text{Cu(L)}_2/\overline{\text{Si}}$ ($C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л):

1 – Cu(L1)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 2 – Cu(L2)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/г);
3 – Cu(L3)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 4 – Cu(L4)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,67 \cdot 10^{-4}$ моль/г);
5 – Cu(L5)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 6 – Cu(L6)_2 ($C_{\text{Cu(II)}} = 1,68 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

На рис. 7.14 показані типові кінетичні криві ($W - \tau$) розкладу озону комплексами $\text{Co(L)}_2/\overline{\text{Si}}$, характер яких визначається природою ліганду. Так, у випадку $\text{Co(L1)}_2/\overline{\text{Si}}$ швидкість реакції знижується та наближається до нуля через 120 хв. Виділяються комплекси $\text{Co(L4)}_2/\overline{\text{Si}}$ (швидкість реакції різко знижується впродовж 50 хв, а потім практично не змінюється) і $\text{Co(L6)}_2/\overline{\text{Si}}$ (швидкість реакції набагато вище, чим для інших комплексів, і плавно знижується протягом 420 хв). Після реакції з озоном усі комплекси змінювали забарвлення і не відновлювали його після припинення подачі ОПС і тривалого зберігання. Зниження інтенсивності смуги поглинання СДВ, наприклад, для комплексу $\text{Co(L1)}_2/\overline{\text{Si}}$, свідчить про зменшення його вмісту після реакції з озоном.

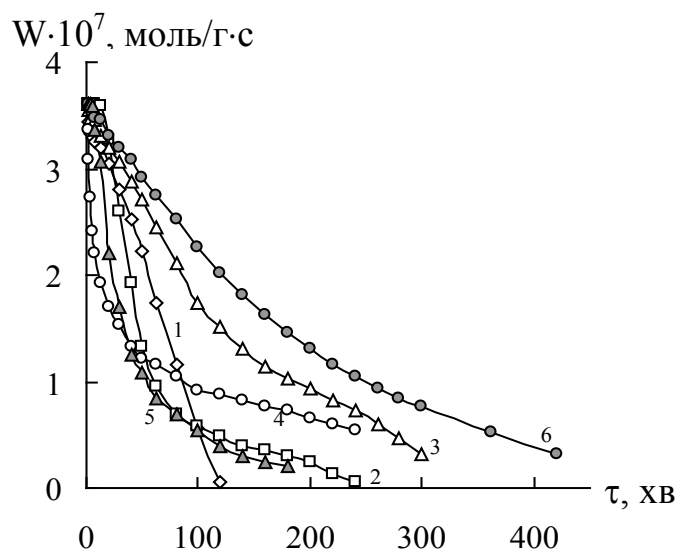


Рис. 7.14. Зміна W у часі у ході розкладу озону комплексами $\text{Co(L)}_2/\overline{\text{Si}}$ ($C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л):

- 1 – Co(L1)_2 ($C_{\text{Co(II)}} = 1,44 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 2 – Co(L2)_2 ($C_{\text{Co(II)}} = 1,43 \cdot 10^{-4}$ моль/г);
 3 – Co(L3)_2 ($C_{\text{Co(II)}} = 1,50 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 4 – Co(L4)_2 ($C_{\text{Co(II)}} = 1,55 \cdot 10^{-4}$ моль/г);
 5 – Co(L5)_2 ($C_{\text{Co(II)}} = 1,86 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 6 – Co(L6)_2 ($C_{\text{Co(II)}} = 2,99 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Кінетичні дані щодо розкладу озону комплексами $\text{Mn(L)}_2/\overline{\text{Si}}$, $L = \text{L1, L2, L3, L4, L5, L6}$ вказують на істотний вплив природи ліганду як на кінетику, так і на кількість озону, що вступив у реакцію (рис. 7.15).

Особливо чітко ці відмінності помітні на рис. 7.15(б), на якому наведені дані щодо зміни швидкості реакції протягом 100 хв. Комплекси $\text{Mn(L2)}_2/\overline{\text{Si}}$ малоактивні в реакції, і вже через 50 хв $C_{\text{O}_3}^{\text{K}} = C_{\text{O}_3}^{\text{II}}$ (швидкість реакції дорівнює нулю). Високу активність виявляє комплекс $\text{Mn(L3)}_2/\overline{\text{Si}}$: через 100 хв швидкість реакції знизилася від $3,6 \cdot 10^{-7}$ до $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(г·с). Комплекси мангану(II) з L1, L4, L5, L6 займають проміжне положення. Можна відзначити тенденцію до встановлення стаціонарного розкладу озону комплексами мангану(II) і, особливо чітко, у випадку L4 і L6; для $\text{Mn(L4)}_2/\overline{\text{Si}}$ реакцію припинили через 1000 хв (тривалість стаціонарної ділянки більше 600 хв). Забарвлення комплексів $\text{Mn(L)}_2/\overline{\text{Si}}$ у ході реакції з озоном змінюється на коричневе або буре, і тільки для неактивного $\text{Mn(L2)}_2/\overline{\text{Si}}$ – на практично безбарвне. За цією

ознакою можна говорити про різний кінцевий стан мангану в комплексах після реакції з озоном. Коричнєве забарвлення комплексів свідчить про знаходження мангану(IV) в оксидній формі, яка, по суті, виконує роль вторинного каталізатора розкладу озону, менш активного, ніж $Mn(II)$, тому швидкість розкладу озону на стаціонарних ділянках невисока.

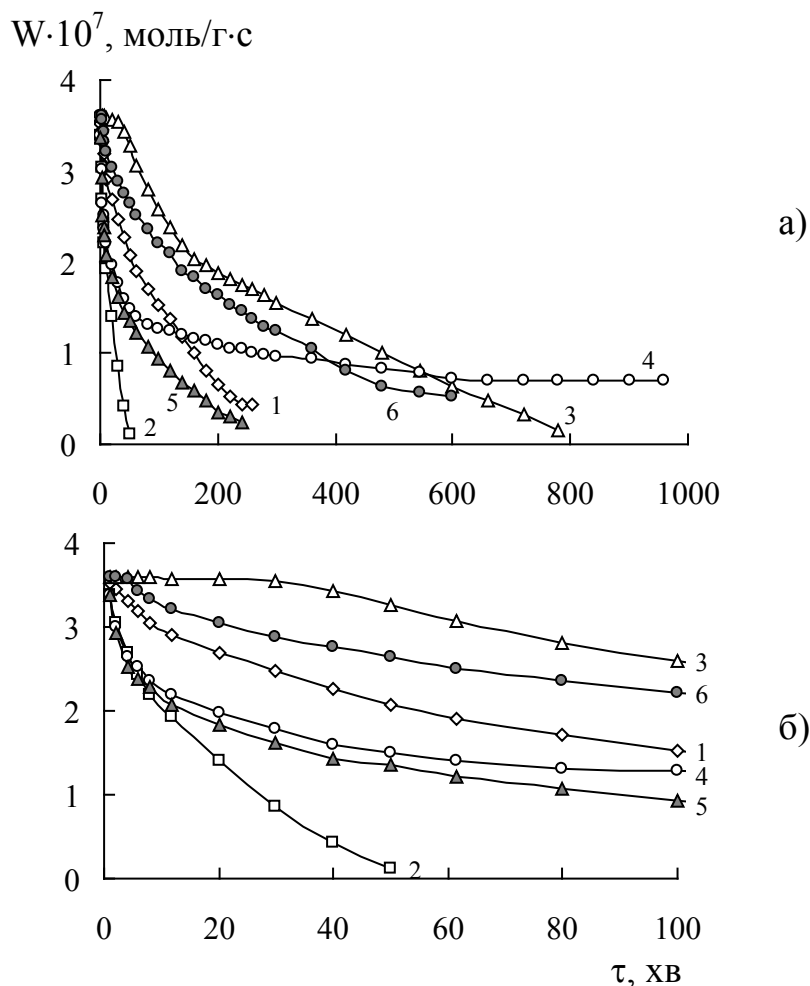


Рис. 7.15. Зміна W у часі в ході розкладу озону комплексами $Mn(L)_2/\overline{Si}$ ($C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л):

- 1 – $Mn(L1)_2$ ($C_{Mn(II)} = 0,60 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 2 – $Mn(L2)_2$ ($C_{Mn(II)} = 0,80 \cdot 10^{-4}$ моль/г);
 3 – $Mn(L3)_2$ ($C_{Mn(II)} = 0,17 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 4 – $Mn(L4)_2$ ($C_{Mn(II)} = 0,80 \cdot 10^{-4}$ моль/г);
 5 – $Mn(L5)_2$ ($C_{Mn(II)} = 1,60 \cdot 10^{-4}$ моль/г); 6 – $Mn(L6)_2$ ($C_{Mn(II)} = 0,70 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Детально вивчено кінетику розкладу озону зазначеними комплексами при різних початкових концентраціях озону ($2,1 \cdot 10^{-6}$ – $10,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (100 – 500 мг/м³)). Встановлені наступні кінетичні

закономірності. Зі збільшенням $C_{O_3}^n$ для всіх комплексів константа швидкості k_1 не змінюється, що підтверджує перший порядок реакції щодо озону на початковому етапі реакції (не більш 5-10 хвилин), який не зберігається на час напівперетворення озону; для кожного випадку значення констант k_1 і $k_{1/2}$ не співпадають, а останні не є сталими. Це – один з доказів перебігу реакції розкладу озону за радикально-ланцюговим механізмом. Кількість озону, що розклався ($Q_{\text{досл}}$), і співвідношення $Q_{\text{досл}}/Q_{\text{Me(II)}}$ збільшуються зі зростанням $C_{O_3}^n$ ($Q_{\text{Me(II)}}$ – теоретично розрахована кількість озону, що вступив у реакцію згідно зі стехіометрією). Для всіх комплексів характерна необоротна втрата активності внаслідок взаємодії з озоном, що обумовлено як накопиченням води в зразках, так і деструкцією координованих лігандів.

Вплив природи металу і лігандів на активність комплексів $M(L)_2/\bar{S}i$ у реакції розкладу озону. Результати кінетичних досліджень розкладу озону комплексами $M(L)_2/\bar{S}i$ свідчать про істотний вплив природи металу і лігандів на кінетичні та стехіометричні параметри реакції. У табл. 7.11 узагальнені кінетичні константи k_1 , розраховані на початковому етапі реакції, і константи k_2 , віднесені до 1 молю ліганду або до 1 молю іона металу, шляхом порівняння яких встановлені наступні ряди активності.

Для іммобілізованих лігандів:

$$L4 > L6 > L1 > L3 > L2 > L5. \quad (7.87)$$

Для ізоструктурних псевдотетраедричних бісхелатних комплексів $Cu(II)$, $Co(II)$, $Mn(II)$, які відрізняються природою ліганду:

$$Cu(L3)_2 > Cu(L4)_2 > Cu(L1)_2 \approx Cu(L2)_2 \gg Cu(L5)_2, \quad (7.88)$$

$$Mn(L3)_2 \gg Mn(L4)_2 > Mn(L1)_2 > Mn(L2)_2 > Mn(L5)_2, \quad (7.89)$$

$$Co(L5)_2 > Co(L3)_2 > Co(L4)_2 > Co(L1)_2 \approx Co(L2)_2. \quad (7.90)$$

Для комплексів, що відрізняються геометрією координаційного вузла:

$$Cu(L6)_2 \approx Cu(L4)_2, \quad (7.91) \quad Mn(L6)_2 \approx Mn(L4)_2, \quad (7.92)$$

$$Co(L6)_2 > Co(L4)_2. \quad (7.93)$$

Порівняльні дані відносно активності іммобілізованих на аеросилі оксиальдімінопропілів та їх комплексів з Cu(II), Co(II) і Mn(II) у реакції розкладу озону

Ліганд Комплекс	$C_A \cdot 10^4$, моль/г	$Q_A \cdot 10^5$, моль	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$k_2 = k_1/Q_A$, моль ⁻¹ · с ⁻¹
АПА	7,2	14,4	3,2	22,2
$L/\overline{Si}; C_A = C_L$				
L1	7,00	14,00	3,8	27,1
L2	7,00	14,00	2,8	20,0
L3	7,00	14,00	3,2	22,9
L4	7,20	14,40	6,2	43,1
L5	5,00	7,50	1,3	17,3
L6	7,00	14,00	5,6	40,0
$Cu(L)_2/\overline{Si}; C_A = C_{Cu(II)}$				
$Cu(L1)_2/\overline{Si}$	1,50	3,00	3,0	100,0
$Cu(L2)_2/\overline{Si}$	1,80	3,60	3,3	91,7
$Cu(L3)_2/\overline{Si}$	1,25	2,50	5,9	236,0
$Cu(L4)_2/\overline{Si}$	1,67	3,34	3,9	116,7
$Cu(L5)_2/\overline{Si}$	2,00	3,00	1,1	36,7
$Cu(L6)_2/\overline{Si}$	1,68	3,36	4,0	119,0
$Co(L)_2/\overline{Si}; C_A = C_{Co(II)}$				
$Co(L1)_2/\overline{Si}$	1,44	2,88	3,3	114,5
$Co(L2)_2/\overline{Si}$	1,43	2,86	3,3	115,4
$Co(L3)_2/\overline{Si}$	1,50	3,00	7,5	250,0
$Co(L4)_2/\overline{Si}$	1,55	3,10	4,2	135,0
$Co(L5)_2/\overline{Si}$	1,85	2,78	10,8	388,5
$Co(L6)_2/\overline{Si}$	1,50	3,00	7,0	233,0
$Mn(L)_2/\overline{Si}; C_A = C_{Mn(II)}$				
$Mn(L1)_2/\overline{Si}$	0,60	1,20	3,8	316,6
$Mn(L2)_2/\overline{Si}$	0,80	1,60	2,4	150,0
$Mn(L3)_2/\overline{Si}$	0,17	0,34	-	-
$Mn(L4)_2/\overline{Si}$	0,80	1,60	6,0	375,0
$Mn(L5)_2/\overline{Si}$	1,6	2,40	1,6	66,7
$Mn(L6)_2/\overline{Si}$	0,70	1,40	5,1	364,0

Для комплексів, що відрізняються природою центрального атома:

$$\text{Mn}(\text{L}1)_2 > \text{Co}(\text{L}1)_2 > \text{Cu}(\text{L}1)_2, \quad (7.94)$$

$$\text{Mn}(\text{L}2)_2 > \text{Co}(\text{L}2)_2 > \text{Cu}(\text{L}2)_2, \quad (7.95)$$

$$\text{Mn}(\text{L}3)_2 \gg \text{Co}(\text{L}3)_2 > \text{Cu}(\text{L}3)_2, \quad (7.96)$$

$$\text{Mn}(\text{L}4)_2 > \text{Co}(\text{L}4)_2 > \text{Cu}(\text{L}4)_2, \quad (7.97)$$

$$\text{Co}(\text{L}5)_2 \gg \text{Mn}(\text{L}5)_2 > \text{Cu}(\text{L}5)_2, \quad (7.98)$$

$$\text{Mn}(\text{L}6)_2 > \text{Co}(\text{L}6)_2 > \text{Cu}(\text{L}6)_2. \quad (7.99)$$

На основі аналізу літературних даних про дослідження каталітичних властивостей комплексів 3d-металів з основами Шиффа у реакціях окиснення органічних сполук зроблено висновок про те, що закріплення металсаленових комплексів, як правило, поліпшує кінетичні та стехіометричні параметри реакції, а також селективність процесів.

Каталітична активність металсаленових комплексів суттєво змінюється в результаті: 1) оптимізації структурних характеристик носія та способу синтезу, що призводять до отримання однорідних за структурою і складом закріплених комплексів; 2) зміни геометричної конфігурації закріпленого комплексу; 3) перерозподілу електронної густини на центральному атомі та ліганді, що призводить до значної зміни редокс-потенціалу пари $\text{Me}^{n+1}/\text{Me}^{n+}$, а отже, реакційної та каталітичної активності комплексів.

Спектральні характеристики комплексів $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$, $\text{Co}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ і $\text{Mn}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$, у яких $\text{L} = \text{L}1\text{-L}5$, вказують на їх спектроскопічну подібність. Аналіз спектрів дифузного відбиття, що характеризують d-d-переходи, показав, що у випадку комплексів $\text{Mn}(\text{II})$ такі переходи не виявляються через їх малу інтенсивність внаслідок заборон за спіном, а для комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Co}(\text{II})$ спостерігаються смуги різної інтенсивності, віднесені до переходів для псевдотетраедричного оточення центрального атома. Зроблено висновок про ідентичність координаційного оточення $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ і $\text{Mn}(\text{II})$, а саме N_2O_2 , у полі лігандів $\text{L}1\text{-L}5$ (схема 1).

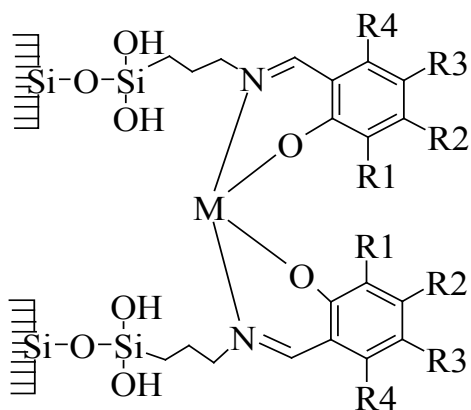


Схема 1

L1 = R1, R2, R3, R4 – H;
 L2 = R1, R2, R4 – H; R3 – Br;
 L4 = R1 – OCH₃; R2, R3, R4 – H;
 L5 = R1, R3 – Cl; R2, R4 – H.

Індивідуальні кристалічні комплекси з основами Шиффа мають площинноквадратну структуру. Імобілізовані на поверхні аеросилу комплекси мають тетраедрично-викривлену структуру, що може бути однією з причин підвищення їх реакційної здатності.

У випадку імобілізованого на аеросилі метоксибензальдімінопропілу спектроскопічна картина для комплексів Mn(II), Co(II) і Cu(II) суттєво змінюється. Азометин 4-гідрокси-3-метоксибензальдімінопропіл (L6), на відміну від 2-гідрокси-3-метоксибензальдімінопропіл (L4), виходячи зі стеричних міркувань, не може утворювати хелатні цикли, і координація з іонами металів здійснюється тільки по азометиновій групі (схема 2), що призводить до високочастотного зсуву порівняно з вільним лігандом, як смуги коливання групи C=N, так і переносу заряду ліганду ($\pi-\pi^*$).

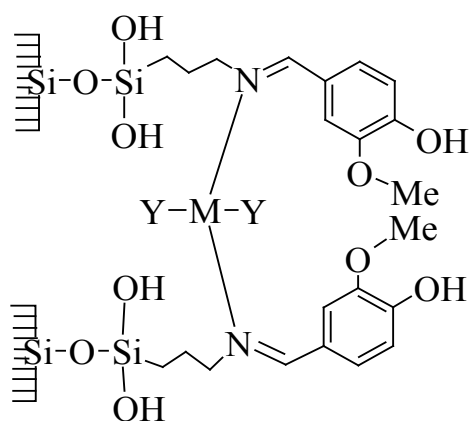


Схема 2

Спектр дифузного відбиття комплексу Cu(L6)₂/Sī демонструє дуже слабку смугу при 12500 см⁻¹ з плечем при 13200 і 21000 см⁻¹, характерну для слабкого октаедричного поля лігандів. У видимій області спектру комплексів Co(II) виявляються чіткі смуги при 20000

$[^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)]$ і 17000 см^{-1} , характерні для октаедричної конфігурації у слабкому полі лігандів. Таким чином, при заміні ліганду L4 на L6 комплекси змінюють свою структуру, однак при цьому тільки комплекс $\text{Co}(\text{L6})_2/\overline{\text{Si}}$ відчутно підвищує свою активність у реакції розкладу озону (табл. 7.11). Отримані дані свідчать про те, що структурний фактор вносить деякі зміни в кінетику розкладу озону і реакційну здатність комплексів, однак він не є визначальним.

У табл. 7.12 та на рис. 7.16 узагальнені дані, що демонструють вплив замісників в альдегідній складовій основи Шиффа на реакційну здатність іммобілізованих лігандів $\text{L}/\overline{\text{Si}}$ та їх комплексів з $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ і $\text{Mn}(\text{II})$ у реакції розкладу озону. Аналіз здійснювали за допомогою рівняння Гаммета

$$\lg \frac{k_x}{k_H} = \rho\sigma, \quad (7.100)$$

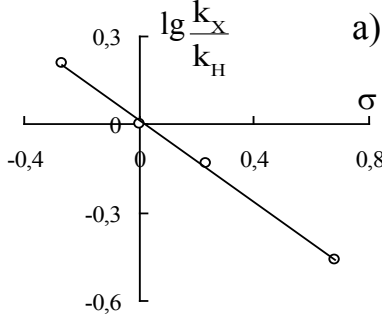
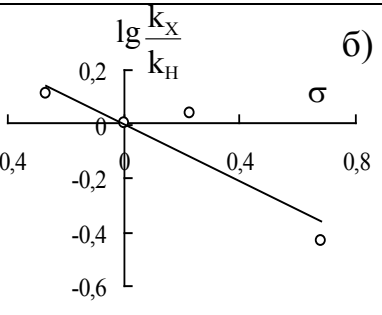
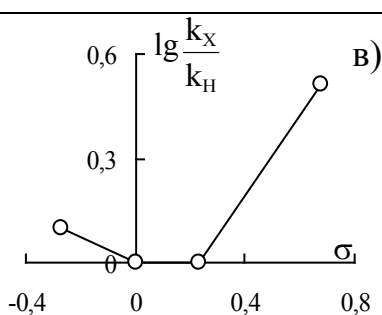
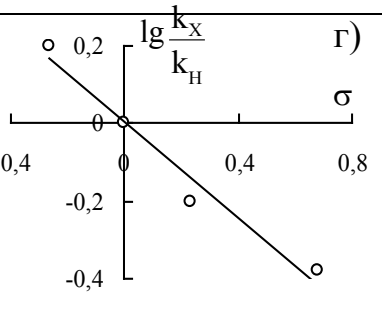
де k_x/k_H – відношення констант швидкості; ρ – реакційна константа реакції, що досліджується; σ – константа, що характеризує електронний ефект замісника.

Встановлено, що у ряді заміщених лігандів $\text{L}/\overline{\text{Si}}$ та їх комплексів з $\text{Mn}(\text{II})$ спостерігається лінійна залежність ($R^2 = 0,97-0,99$) у координатах рівняння Гаммета (рис. 7.16 а, г). У випадку комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Co}(\text{II})$ при заміщенні атома водню електроноакцепторним атомом бромів співвідношення констант швидкості $k_1(\text{Br})/k_1(\text{H})$ практично не змінюється (рис. 7.16 б, в).

Внаслідок електроноакцепторного ефекту за рахунок збільшення числа замісників (3,5-Cl) в альдегідній компоненті ліганду суттєво знижується активність комплексу $\text{Cu}(\text{L5})_2/\overline{\text{Si}}$ у реакції розкладу озону (рис. 7.16 б). У випадку комплексів $\text{Co}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ введення електроноакцепторних замісників Br і Cl викликає відхилення від регулярної залежності (рис. 7.16 в). Такі відхилення характерні для комплексів $\text{Co}(\text{II})$ із заміщеними основами Шиффа в реакціях окиснення кисеньвмісних органічних сполук, наприклад, фенолу.

Таблиця 7.12

**Вплив замісників на реакційну здатність іммобілізованих
основ Шиффа $L/\overline{Si}$ і їх комплексів $M(L)_2/\overline{Si}$
у реакції розкладу озону**

Лі-ганд	Замісник	σ	$k_1 \cdot 10^3, c^{-1}$	$\lg \frac{k_X}{k_H}$	ρ	R^2	Графічна залежність Рис. 7.16
L/ $\overline{Si}$							
L4	3-OCH ₃	-0,268	6,2	0,21	-0,70	0,99	
L1	H	0	3,8	0			
L2	5-Br	+0,230	2,8	-0,13			
L5	3,5-Cl	+0,681	1,3	-0,46			
Cu(L) ₂ / $\overline{Si}$							
L4	3-OCH ₃	-0,268	3,9	0,11	-0,55	0,83	
L1	H	0	3,0	0			
L2	5-Br	+0,230	3,3	0,04			
L5	3,5-Cl	+0,681	1,1	-0,43			
Co(L) ₂ / $\overline{Si}$							
L4	3-OCH ₃	-0,268	4,2	0,10	-	-	
L1	H	0	3,3	0			
L2	5-Br	+0,230	3,3	0			
L5	3,5-Cl	+0,681	10,8	0,51			
Mn(L) ₂ / $\overline{Si}$							
L4	3-OCH ₃	-0,268	6,0	0,2	-0,61	0,97	
L1	H	0	3,8	0			
L2	5-Br	+0,230	2,4	-0,2			
L5	3,5-Cl	+0,681	1,6	-0,38			

Для іммобілізованих лігандів $L/\overline{Si}$ і їх комплексів з $Mn(II)$ і $Cu(II)$ реакційна константа ρ має близькі (негативні) значення, на основі чого можна зробити наступні висновки: 1) на початковому етапі реакційний центр стосовно молекули озону не змінюється при переході від іммобілізованих лігандів $L/\overline{Si}$ до їх комплексів з $Mn(II)$ і $Cu(II)$; 2) реакційним центром є атом або група атомів з надлишковим негативним зарядом, зменшення електронної густини на яких внаслідок введення електроноакцепторних замісників призводить до зниження константи швидкості реакції з π -акцепторною молекулою озону.

При визначенні природи реакційного центру, керувалися загальними уявленнями про взаємодію озону з бензольними сполуками і сполуками з кратними зв'язками, у тому числі, з азометиновим фрагментом $>C=N$. Крім того, необхідно взяти до уваги, що в комплексах з основами Шиффа азометинова група бере участь у переносі електронної густини у фрагменті $M-N=C$. Близькі значення реакційної константи ρ , а також той факт, що бензольна сполука слабо взаємодіє з озоном у місці подвійного зв'язку, дозволяють припустити, що на початковому етапі реакції молекула озону реагує з азометиновою групою. Один з можливих шляхів взаємодії передбачає утворення проміжного комплексу $\left[\begin{array}{c} R-N \equiv C^+-R \\ | \\ O-O-O \end{array} \right]$, який легко розпадається на молекулу кисню та продукти розщеплення ланцюгу. Оскільки кінетичні константи швидкості, розраховані на початок реакції (k_1) і на час напівперетворення озону ($k_{1/2}$), різняться між собою, не виключений і радикально-ланцюговий механізм розкладу озону іммобілізованим лігандом, внесок якого підсилюється у випадку комплексів $M(L)_2/\overline{Si}$.

На багаторазову участь $Cu(II)$, $Co(II)$ і $Mn(II)$ у складі комплексів вказує зростання стехіометричних коефіцієнтів n_L , n_{CH} , а також n_{Me} , значення яких змінюються у ряді $Cu(II) < Co(II) < Mn(II)$. Отримані результати також свідчать про те, що зі зменшенням електронної густини на центральному атомі (введення електроноакцепторних замісників – Br , Cl) реакційна здатність комплексів $M(L)_2/\overline{Si}$ ($M = Cu$,

Mn) стосовно сильного окисника, яким є озон, знижується. При $Z = \text{Cl}$ заряд купруму наближається до +3, що підвищує здатність комплексу до взаємодії з σ -донорними реагентами, але знижує реакційну здатність стосовно π -акцепторної молекули озону. Із введенням електроноакцепторних замісників у комплекси $\text{Co}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ зазначена закономірність не виявляється, що може свідчити про зміну механізму розкладу озону і участь самих замісників у процесі. Особливість поведінки комплексів $\text{Co}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ підтверджується також наступним результатом. У комплексах $\text{M}(\text{L6})_2/\overline{\text{Si}}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) центральний атом формує зв'язок тільки з азометиновою групою (схема 2), у результаті чого змінюється геометрія координаційного вузла, однак, у порівнянні з $\text{M}(\text{L4})_2/\overline{\text{Si}}$, реакційна здатність істотно відрізняється тільки для комплексу $\text{Co}(\text{L6})_2/\overline{\text{Si}}$ (див. ряди (7.91)-(7.93)).

На закінчення необхідно звернути увагу на наступний аспект. Отримані закономірності розкладу озону вказують на те, що комплекси $\text{M}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ є ефективними антиозонантами (антиоксидантами) і можуть знайти фармацевтичне застосування для запобігання або лікування хвороб, що викликаються сильними окисниками, у тому числі, і вільними радикалами. Початі дослідження біологічної активності комплексів $\text{Cu}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ і $\text{Mn}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$ ($\text{L} = \text{L1}, \text{L2}, \text{L3}$) виявили бактеріостатичні властивості стосовно ряду хвороботворних мікроорганізмів, а комплекси $\text{Cu}(\text{L1})_2/\overline{\text{Si}}$ і $\text{Mn}(\text{L1})_2/\overline{\text{Si}}$ виявили помітний протипухлинний ефект. При цьому, між каталітичною активністю комплексів у реакції розкладу озону і їх біологічною активністю існує симбатна залежність: комплекси $\text{Mn}(\text{L})_2/\overline{\text{Si}}$, більш активні в реакції з озоном, проявляли більш високу біологічну активність.* Очевидно, реакцію розкладу озону можна використовувати як тестову на етапі попереднього відбору препаратів для проведення дуже трудомістких досліджень їх біологічної активності.

* Результати щодо біологічної активності комплексів представив професор Голуб О. А. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) і професор Потебня Г. П. (Інститут експериментальної патології, онкології й радіобіології імені Р. Є. Кавецького НАН України)

Контрольні питання до розділу 7

1. Охарактеризуйте санітарно-хімічні норми відносно озону та механізм його токсичної дії.
2. Наведіть найбільш поширені джерела викидів озону в атмосферу.
3. Порівняйте окисні властивості озону, пероксиду водню та кисню. Обґрунтуйте свою відповідь використовуючи фізико-хімічні характеристики даних речовин.
4. Наведіть можливі механізми реакції розкладу озону у присутності металокомплексних сполук в розчинах.
5. Чим обумовлено вплив природи металу та ліганду на процес розкладу озону?
6. Використовуючи значення окисно-відновних потенціалів пари Me^{n+1}/Me^{n+} поясніть, чому комплекси Mn(II) найбільш активні в реакції розкладу озону.
7. Охарактеризуйте внутрішньосферний механізм переносу електрона між Me^{2+} і O_3 та визначте роль місткового ліганду. Що може виступати у ролі місткового ліганду?
8. Яким чином можна підвищити ступінь мінералізації органічних сполук в реакції з озоном?
9. Чим обумовлена необоротна втрата активності іммобілізованих на аеросилі металокомплексів з основами Шиффа в реакції розкладу озону? Що є реакційним центром на початковому етапі реакції?
10. Як впливає природа замісника в альдегідній складовій на реакційну здатність іммобілізованих лігандів $L/\overline{Si}$ та їх комплексів з Cu(II), Co(II) і Mn(II) у реакції розкладу озону?

8. МЕТОДИКА ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

8.1. Принципова схема та експлуатація стенда і установки для дослідження кінетики кінетики газофазних реакцій

Будова стенда. Стенд складається з: динамічної установки типу ДП-3; генератора газоповітряної суміші (ГПС), що містить озон, монооксид вуглецю або діоксид сірки; газоаналізатора озону, монооксиду вуглецю або діоксиду сірки.

Умови експлуатації стенда:

– температура навколишнього повітря, К (°C)	283-313 (10-40)
– відносна вологість повітря, %	30-95
– атмосферний тиск, кПа	83-106
– напруга електромережі, В	220
– відхилення напруги електромережі, %	± 10
– частота електромережі, Гц	50 ± 1

Опис установки ДП-3 та умови її експлуатації. Схема установки наведена на рис. 8.1. Дослідження кінетики реакції проводять за таких умов:

– відносна вологість ГПС, %	70±10
– температура повітряного потоку, °C	20±1
– лінійна швидкість ГПС, см/с	може змінюватися
– початкова концентрація озону, монооксиду вуглецю, діоксиду сірки	змінюється відповідно до завдання лабораторної роботи

Підготовка до випробування

1) Перевірка установки на герметичність.

До виходу стенду приєднати зразковий манометр. На вхід стенду подати повітря під тиском $10 \pm 1,5$ кПа ($0,1 \pm 0,015$ кгс/см²). Через 10-15 хв перекрити затискачами подачу повітря і протягом 15 хв контролювати показання зразкового манометра. Допускається зміна тиску не більше 1 КПа (0,01 кгс/см²) за 10 хв.

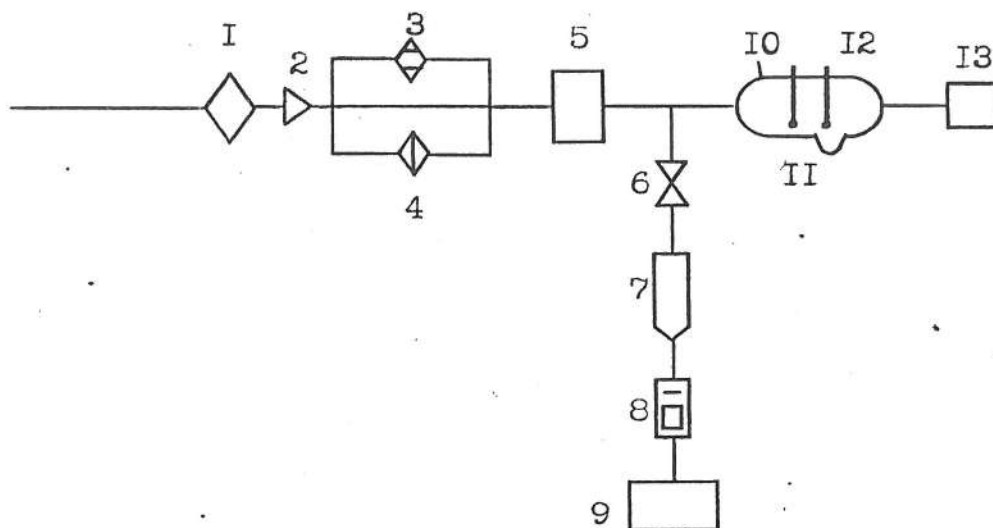


Рис. 8.1. Принципова схема установки

1 – очищувач; 2 – триходовий кран; 3, 4 – осушувально-зволожувальна система, 5 – генератор газу-токсиканту або джерела ГПС, що містить його; 6 – вентилі; 7 – реометр; 8 – реактор вертикального типу або алонж; 9 – газоаналізатор озону, монооксиду вуглецю або діоксиду сірки; 10 – трубка аспіраційна психрометрична; 11, 12 – термометри психрометричні (сухий і вологий); 13 – поглинальний бачок

2) Встановлення заданого режиму роботи.

Подають у систему стиснене повітря. Відкривають регулюючий вентиль 6. Вентилем тонкого регулювання 6 встановлюють задану об'ємну витрату ГПС за реометром 7.

3) Встановлення заданої вологості ГПС.

При необхідності (у разі відхилення від заданої вологості ГПС $70 \pm 10\%$) використовують осушувальну або зволожувальну систему 3, 4, через яку пропускають газ-носії. Для осушки використовують склянку з гранульованим CaCl_2 . Для зволоження – дистильовану воду. Напрямок газу-носія регулюють за допомогою триходового крану 2. Контроль вологості здійснюють за допомогою психрометра 10-12. Протягом 5 годин роботи стенду вологість ГПС контролюють щогодини, знімаючи показання сухого та вологого термометрів. За спеціальною психрометричною шкалою визначають вологість ГПС.

4) Підготовка газоповітряної суміші.

Методики отримання ГПС із заданою концентрацією озону, монооксиду вуглецю, діоксиду сірки наведені у відповідних роботах.

Проведення випробувань

- а) Встановлюють заданий режим роботи.
- б) Підключають реактор з каталізатором до установки.
- в) Фіксують зміну кінцевої концентрації (мг/м^3) озону ($C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$), монооксиду вуглецю ($C_{\text{CO}}^{\text{к}}$) або діоксиду сірки ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) протягом початкових 30 хв. – через 1 хв., далі – через 5-10 хв.

Техніка безпеки

- 1) До роботи на стенді допускаються особи, ознайомлені з цим технічним описом та інструкцією по експлуатації.
- 2) Обов'язкове заземлення корпусів приладів, що входять до складу стенду.
- 3) У генераторі озону є висока напруга (до 8 кВ). При роботі необхідно вжити заходів, що запобігають потраплянню сторонніх предметів всередину корпусу.
- 4) Забороняється працювати при відкритих панелях приладів.
- 5) Приміщення для роботи стенду має бути обладнане припливно-витяжною вентиляцією. Стенд встановлюється у витяжній шафі.
- 6) Вести контроль в приміщенні лабораторії за концентрацією озону, монооксиду вуглецю та діоксиду сірки, яка не повинна перевищувати їх ГПК ($\text{ГПК}_{\text{O}_3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$, $\text{ГПК}_{\text{CO}} = 20 \text{ мг/м}^3$, $\text{ГПК}_{\text{SO}_2} = 10 \text{ мг/м}^3$).

8.2. Влив макрокінетичних параметрів на швидкість реакції

Для вивчення кінетики реакції необхідно переконатися, що реакція перебігає саме в кінетичній, а не в зовнішньо- або внутрішньо-дифузійній області.

До макрокінетичних параметрів, що визначають перебіг хімічної реакції в зовнішньо-дифузійній, внутрішньо-дифузійній та кінетичній областях, належать лінійна швидкість (U , см/с) газоповітряної суміші (ГПС), середній розмір зерен ($\bar{d}_z$, мм) або волокон ($\bar{d}_v$), ефективний

час контакту (τ' , с), діаметр реактору (d_p , см), висота шару каталізатора або товщина волокнистого матеріалу (h , см). Наведемо формули для розрахунку деяких перелічених параметрів:

– лінійна швидкість:

$$U \text{ (см/с)} = w/S, \quad (8.1)$$

де w – об'ємна витрата ГПС, $\text{см}^3/\text{с}$, $\text{м}^3/\text{с}$; S – площа поперечного перерізу реактора, см^2 , м^2 ;

– об'ємна швидкість:

$$\omega \text{ (год}^{-1}\text{)} = w/V_{\text{кат}}, \quad (8.2)$$

де w – об'ємна витрата ГПС, л/хв , л/с ; $V_{\text{кат}}$ – об'єм шару каталізатора, см^3 ;

– ефективний час контакту ГПС з каталізатором:

$$\tau' \text{ (с)} = h/U, \quad (8.3)$$

де h – висота шару каталізатора, см; U – лінійна швидкість ГПС, см/с ; або, коли відома величина об'ємної швидкості газової суміші (ω , год^{-1}) ефективний час контакту ГПС з каталізатором:

$$\tau' \text{ (с)} = 3600/\omega. \quad (8.4)$$

Аналіз впливу макрокінетичних факторів на швидкість реакцій на прикладі окиснення монооксиду вуглецю киснем. Для визначення області перебігу реакції та режиму роботи реактора використовують загальновідомі методологічні прийоми та критерії. Серед критеріїв, які визначають вплив зовнішньої дифузії на швидкість процесу, надійним і основним є вплив лінійної швидкості ГПС. При постійній об'ємній витраті ГПС вихід з зовнішньо-дифузійної області характеризується умовою: $dW/dU = 0$ (W – швидкість реакції, U – лінійна швидкість потоку ГПС).

Серед критеріїв, що визначають вплив внутрішньої дифузії на швидкість процесу, можна назвати такі: вплив зміни середнього розміру гранул ($\bar{d}_3$); вплив зміни пористості; вплив зміни частки активного компонента каталізатора на носії. Найбільш поширеним для зернистих зразків є перший критерій: якщо швидкість реакції, починаючи з деякого значення $\bar{d}_3$, перестає залежати від розміру

зерен, це означає, що в цій області внутрішньо-дифузійне гальмування знімається.

Приклад. На рис. 8.2 наведені дані щодо зміни W з часом для системи $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ(1)-6$ при середньому діаметрі зерен носія від 0,375 до 3,5 мм.

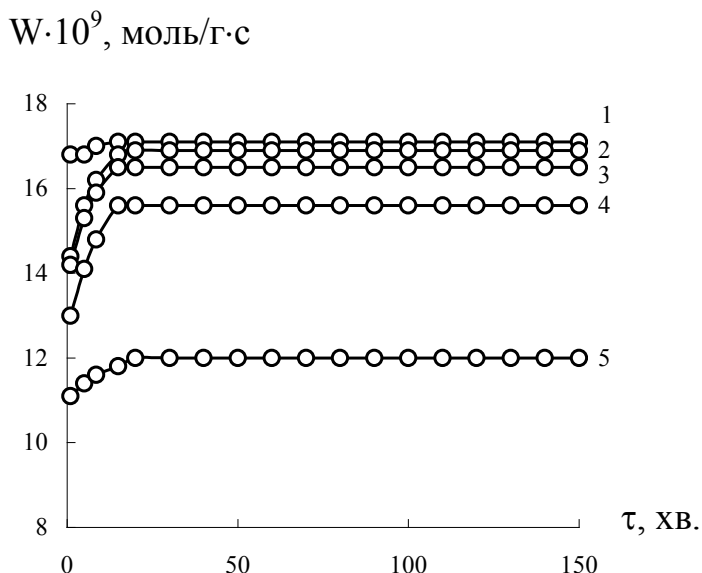


Рис. 8.2. Зміна швидкості реакції (W) окиснення СО киснем з часом (τ) в присутності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-БТ(1)-6$ при середньому діаметрі зерен, мм:

1 – 0,375; 2 – 0,75; 3 – 1,5; 4 – 2,5; 5 – 3,5

($U = 7,4$ см/с; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Видно, що у всіх випадках у системі встановлюється стаціонарний режим окиснення СО киснем. При $\bar{d}_3$ від 0,375 до 1,5 мм кінетичні криві 1-3 практично збігаються. Суттєве зменшення швидкості реакції спостерігається при $\bar{d}_3 = 3,5$ мм. Таким чином, при використанні каталізатора з $\bar{d}_3$ від 0,375 до 1,5 мм внутрішньо-дифузійним гальмуванням можна знехтувати. Щоб виключити вплив зовнішньо-дифузійного гальмування при постійній витраті ГПС ($w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ л/с), масі зразка ($m_k = 10$ г) і середньому діаметрі зерен ($\bar{d}_3 = 0,75$ мм) варіювали лінійну швидкість ГПС від 2,4 до 7,4 см/с шляхом зміни площі поперечного перерізу реактора (табл. 8.1).

**Вплив лінійної швидкості ГПС (U) на швидкість реакції
окиснення СО киснем (W) у присутності композиції
K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr-H₂O/H-БТ(1)-6**

(C_{Pd(II)} = 1,36·10⁻⁵; C_{Cu(II)} = 2,9·10⁻⁵; C_{KBr} = 1,02·10⁻⁴ моль/г; C_{CO}^{II} = 300 мг/м³)

U, см/с	d _p ·10 ² , м	W _{ст} ·10 ⁹ , моль/(г·с)
2,4	3,00	13,5
4,2	2,25	16,8
7,4	1,70	16,9

Видно, що швидкість окиснення СО киснем зі збільшенням U від 2,4 до 4,2 см/с зростає, тобто процес лімітується зовнішньою дифузією; з подальшим збільшенням U до 7,4 см/с W практично не змінюється, тобто зовнішньо-дифузійне гальмування знімається.

Для того, щоб під час розрахунків швидкості реакції можна було б використовувати рівняння (8.12, 8.18), в проточних реакторах з нерухомим шаром пористого зразка повинен реалізовуватися режим ідеального витіснення. Режим ідеального витіснення має місце тоді, коли відсутні: 1) поздовжня дифузія (виконується нерівність $\bar{d}_z/h \ll 1$, де h – висота шару зразка) і 2) вплив пристінкового ефекту (виконується нерівність $d_p/\bar{d}_z \geq 30$, де d_p – внутрішній діаметр реактора).

Усі кінетичні дослідження виконані при U = 4,2 см/с та розмірі зерен носія 0,75 і 1,5 мм, що забезпечує виконання критеріїв режиму ідеального витіснення (значення d_p/̄d_z знаходяться в межах 60,0–30,0; значення ̄d_z/h – в межах 0,014–0,026), а отже реакція окиснення СО киснем перебігає в кінетичній області.

8.3. Оцінка відтворюваності результатів експерименту

Відтворюваність результатів визначення W_{ст} оцінювали у вигляді середньоквадратичного відхилення. Для перевірки гіпотези про відтворюваність застосовували критерій Кохрена (G). На основі розрахунків можна зробити висновок про однорідність

внутрішньосерійних дисперсій та відтворюваність результатів визначення $W_{\text{ст}}$.

Приклад. Для знаходження середньоквадратичного відхилення та визначення розрахункового значення критерію Кохрена було виконано три серії дослідів, що складалися з чотирьох паралельних визначень $W_{\text{ст}}$ кожна. Для дослідів використовували зразок композиції Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 при $C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{КВГ}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Умови дослідів були наступні: базальтовий туф (Н-БТ(1)-6), $U = 4,2$ см/с, $\phi_{\text{ГПС}} = 76\%$, $T = 20^\circ\text{C}$; серії відрізнялися одна від одної концентрацією монооксиду вуглецю в ГПС. В табл. 8.2 наведені умови серій та результати дослідів.

Таблиця 8.2

Умови серій та результати дослідів

№ серії	$C_{\text{CO}}^{\text{II}} \cdot 10^6$, моль/л	$W_{\text{ст}} \cdot 10^9$, моль/(г·с)			
		$W_1^{\text{ст}}$	$W_2^{\text{ст}}$	$W_3^{\text{ст}}$	$W_4^{\text{ст}}$
1	3,57	5,60	5,57	5,60	5,57
2	7,14	11,20	11,17	11,20	11,20
3	10,71	16,80	16,79	16,80	16,77

Дисперсію, що характеризує похибку дослідів, розраховують за формулою:

$$S_E^2 = SS_E / f_E, \quad (8.5)$$

де SS_E – сума квадратів відхилень результатів паралельних дослідів від їх середнього значення, яку визначають за формулою:

$$SS_E = \sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^m (Y_{vi} - \bar{Y}_v)^2, \quad (8.6)$$

де i – номер дослідів в серії; m – кількість паралельних дослідів в серії; v – номер серії; N – кількість серій; Y – величина відклику (в нашому випадку значення $W_{\text{ст}}$).

Число ступенів свободи (f_E), в ході визначення середньоквадратичного відхилення розраховується за формулою:

$$f_E = N_0 - N = N \cdot (m-1), \quad (8.7)$$

де N_0 – загальне число дослідів.

Критерій Кохрена, що застосовується для перевірки гіпотези про відтворюваність, обчислювали за формулою:

$$G_{\text{розр}} = \max\{S^2_{v(y)}\}/S^2, \quad (8.8)$$

де $S^2_{v(y)}$ – внутрішньосерійні дисперсії, які обчислюють за формулою:

$$S^2_{v(y)} = \frac{1}{(m-1)} \sum_{i=1}^m (Yv_i - \bar{Y}v)^2, \quad (8.9)$$

де S^2 – сума внутрішньосерійних дисперсій, яку визначають за формулою:

$$S^2 = \sum_{v=1}^N S^2_{v(y)}. \quad (8.10)$$

Розраховане за формулою (8.8) значення $G_{\text{розр}}$ порівнюють з табличним значенням (G_T) при одному і тому ж числі ступенів свободи $m = 3$ і $N = 4$ та заданому рівні значимості $\alpha = 0,05$. У випадку, коли виконується нерівність $G_{\text{розр}} < G_T$, дисперсія, що характеризує помилку досліду (S^2_E), є середнім арифметичним значенням внутрішньосерійних дисперсій:

$$S^2_E = S^2/N = 0,00079 \cdot 10^{-18}/3 = 0,00026 \cdot 10^{-18}, \quad (8.11)$$

$$S^2_E = SS_E/f_E = 0,0024 \cdot 10^{-18}/9 = 0,00026 \cdot 10^{-18}.$$

Результати обчислень SS_E , $S^2_{v(y)}$ і S^2 для $W^{\text{ст}}$ наведені в табл. 8.3

В нашому випадку

$$f_E = 12 - 3 = 3 \cdot (4 - 1) = 9.$$

Таким чином, середньоквадратичне відхилення під час визначення $W_{\text{ст}}$ дорівнює

$$S_E \cdot 10^9 = \sqrt{0,0024/9} = \sqrt{0,00026} = 0,016.$$

Критерій Кохрена, розрахований за формулою (8.8), менший, ніж табличний G_T

$$G_{\text{розр}} = \max\{S^2_{v(y)}\}/S^2 = 0,00033/0,00079 = 0,4177 < G_T = 0,6841.$$

На основі розрахунків G можна вважати внутрішньосерійні дисперсії однорідними, а результати визначення $W_{\text{ст}}$ відтворюваними.

Таблиця 8.3

Результати обчислень SS_E , $S^2_{v(y)}$ и S^2 для W^{CT}

№ серії	$Y_{v1} \cdot 10^9$	$Y_{v2} \cdot 10^9$	$Y_{v3} \cdot 10^9$	$Y_{v4} \cdot 10^9$	$\bar{Y}_v \cdot 10^9$	$(Y_{v1} - \bar{Y}_v) \cdot 10^9$	$(Y_{v2} - \bar{Y}_v) \cdot 10^9$	$(Y_{v3} - \bar{Y}_v) \cdot 10^9$	$(Y_{v4} - \bar{Y}_v) \cdot 10^9$
1	5,60	5,57	5,60	5,57	5,59	0,01	-0,02	0,01	-0,02
2	11,20	11,17	11,20	11,20	11,19	0,01	-0,02	0,01	0,01
3	16,80	16,79	16,80	16,77	16,79	0,015	0,005	0,015	-0,015

№ серії	$(Y_{v1} - \bar{Y}_v)^2 \cdot 10^{18}$	$(Y_{v2} - \bar{Y}_v)^2 \cdot 10^{18}$	$(Y_{v3} - \bar{Y}_v)^2 \cdot 10^{18}$	$(Y_{v4} - \bar{Y}_v)^2 \cdot 10^{18}$	$\sum_{i=1}^m (Y_{v_{iii}} - \bar{Y}_v) \cdot 10^{18}$	$S^2_{v(y)} \cdot 10^{18}$
1	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004	0,001	0,00033
2	0,0001	0,0004	0,0001	0,0001	0,0007	0,00023
3	0,000225	0,000025	0,000225	0,000225	0,0007	0,00023

8.4. Дослідження кінетики розкладу озону

Мета роботи. Дослідити кінетику розкладу озону зразками каталізаторів, які містять закріплені на носіях природного походження металокомплексні сполуки та виявити умови, за яких досягається найвищий ступінь перетворення озону. Студент отримує індивідуальне завдання; під керівництвом викладача складає план дослідження, потім корегує його в ході експерименту.

Прилади й реактиви. Установка для вивчення кінетики каталітичних реакцій (п. 8.1). Реактиви визначаються змістом індивідуального завдання.

Методика дослідження. Озоно-повітряну суміш (ОПС) з заданою концентрацією озону отримують в озонаторі ІГ-1Ш дією тихого електричного розряду на кисень повітря. Подачу ОПС регулюють за показаннями реометрів. Відносна похибка вимірювання об'ємної витрати ОПС становить $\pm 5\%$. Початкову ($C_{O_3}^n$) і кінцеву ($C_{O_3}^k$) концентрації озону (діапазон вимірюємих концентрацій 1-1000 мг/м³)

аналізують за допомогою оптичного газоаналізатора (модель "Циклон-реверс") з межею виявлення $0,1 \text{ мг/м}^3$. Кінетику розкладу озону імпрегнованими комплексами вивчають у проточній за газом термостатованій (20°C) установці, за умови (розміри реактора, лінійна швидкість ОПС ($U = 3,2 \text{ см/с}$), фракційний склад зразків), коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна знехтувати.

Швидкість реакції розраховують на підставі даних про зміну концентрації озону в ОПС при проходженні її через нерухомий шар каталізатора:

$$W = \frac{w(C_{\text{O}_3}^{\text{п}} - C_{\text{O}_3}^{\text{к}})}{m}, \text{ моль/}(Г \cdot \text{с}), \quad (8.12)$$

де $w = 1,66 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата ОПС, л/с; $C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$, $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ – початкова та кінцева концентрації озону в ОПС, моль/л; m_k – маса зразка, г.

Константу швидкості першого порядку відносно озону визначають графічним способом з урахуванням рівняння:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{O}_3}^{\text{п}}}{C_{\text{O}_3}^{\text{к}}}, \quad \text{с}^{-1}, \quad (8.13)$$

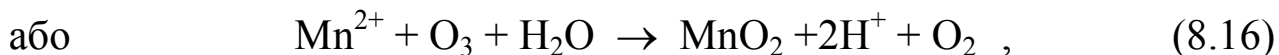
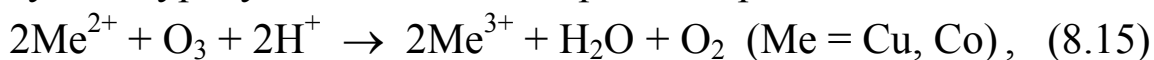
де k_1 – константа швидкості реакції, τ – час реакції, с.

Константу швидкості реакції першого порядку ($k_{1/2}$) за часом напівперетворення озону ($\tau_{1/2}$) розраховують за формулою:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \quad \text{с}^{-1}. \quad (8.14)$$

Кількість озону, що вступив в реакцію ($Q_{\text{досл}}$, моль O_3), знаходять за площею відповідних озонограм, побудованих в координатах $(C_{\text{O}_3}^{\text{п}} - C_{\text{O}_3}^{\text{к}}) - \tau$.

Теоретичне значення ($Q_{\text{т}}$) кількості озону, що вступив в реакцію, розраховують з урахуванням стехіометричного рівняння



Коефіцієнт, що характеризує відхилення від стехіометрії реакції розкладу озону, визначають співвідношенням

$$n = Q_{\text{досл}}/Q_{\text{т}}. \quad (8.17)$$

Опрацювання результатів дослідження. Опрацювання результатів дослідження передбачає наступні дії:

- за отриманими результатами, представленими в таблиці, побудувати графік зміни кінцевої концентрації озону з часом (τ);
- розрахувати швидкість реакції (W) та побудувати графік в координатах $W - \tau$;
- визначити константи швидкості на початку реакції (k_1) та на час напівперетворення ($k_{1/2}$).

Один з варіантів роботи наведено в додатку.

8.5. Дослідження кінетики окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності металокомплексних каталізаторів

Мета роботи. Дослідити кінетику низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності закріплених на природних носіях комплексів Pd(II) і Cu(II) та виявити умови, за яких досягається найвищий ступінь очистки повітря від СО. Студент отримує індивідуальне завдання; під керівництвом викладача складає план дослідження, потім корегує його в ході експерименту.

Прилади й реактиви. Установка для вивчення кінетики каталітичних реакцій (п. 8.1). Реактиви визначаються змістом індивідуального завдання.

Методика дослідження. Випробування зразків каталізатора здійснюють в проточній за газом термостатованій при 293 К установці, в реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Розміри реактора, дисперсність зразків і лінійна швидкість ГПС відповідають режиму ідеального витиснення і перебігу реакції в кінетичній області.

ГПС із визначеною концентрацією СО отримують шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об. % СО) очищеним за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і

активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 100; 200; 300 мг/м³.

Початкову (C_{CO}^n) і кінцеву (C_{CO}^k) концентрації монооксиду вуглецю визначають за допомогою газоаналізатора 621ЭХ 04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м³.

Швидкість реакції розраховують за формулою:

$$W = \frac{w(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{m_k}, \text{ моль/(г·с) }, \quad (8.18)$$

де $w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата ГПС, л/с; C_{CO}^n , C_{CO}^k – початкова і кінцева концентрації СО, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

Приймаючи до уваги перший порядок реакції стосовно СО і перебіг процесу в кінетичній області, для стаціонарних ділянок експериментальних кінетичних кривих константу швидкості реакції знаходять за формулою

$$k_I = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^n}{C_{CO}^k}, \text{ с}^{-1}, \quad (8.19)$$

де τ' – ефективний час контакту ГПС із каталізатором, с.

Дослідну кількість окисненого СО ($Q_{\text{дос}}$) визначають з урахуванням експериментальної функції $\Delta C_{CO} - \tau$. Ступінь перетворення СО ($\eta_{\text{ст}}$) і число каталітичних циклів (n) на моль Pd(II) ($Q_{\text{Pd(II)}}$) розраховують за формулами:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^k)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \%, \quad (8.20)$$

$$n = Q_{\text{дос}}/Q_{\text{Pd(II)}} \quad (8.21)$$

Опрацювання результатів дослідження. Опрацювання результатів дослідження передбачає наступні дії:

- за результатами вимірювань (табл. 1) побудувати графік зміни кінцевої концентрації з часом (τ);
- розрахувати швидкість реакції (W) та побудувати графік в координатах $W - \tau$;

- визначити константу швидкості реакції (k_1) та ступінь окиснення монооксиду вуглецю ($\eta_{\text{ст}}$) в стаціонарному режимі та узагальнити в табл. 2. Один з варіантів роботи наведено в додатку.

8.6. Дослідження кінетики хемосорбційно-каталітичного окиснення діоксиду сірки в присутності металокомплексних каталізаторів

Мета роботи. Дослідити кінетику низькотемпературного хемосорбційно-каталітичного окиснення діоксиду сірки киснем в присутності закріплених на природних носіях комплексів Cu(II) та виявити умови, за яких досягається найвищий ступінь очистки повітря від SO₂. Студент отримує індивідуальне завдання; під керівництвом викладача складає план дослідження, потім корегує його в ході експерименту.

Прилади й реактиви. Установка для вивчення кінетики каталітичних реакцій (п. 8.1). Реактиви визначаються змістом індивідуального завдання.

Методика дослідження. ГПС, що містить SO₂ у концентрації 150 мг/м³, отримують шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO₂ в змішувачі. Початкову ($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$) та кінцеву ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) концентрації

діоксиду сірки визначають за допомогою приладу «Газоаналізатор 667ЭХ08» («Аналітприлад», Україна), чутливість якого – 2 мг/м³; час встановлення концентрації не більше 60 с.

Дослідження кінетики реакції здійснюють в проточній за газом термостатованій при температурі 18-20 °С установці, в реакторі з нерухомим шаром сорбенту при об'ємній витраті ГПС 1 л/хв і відносній вологості повітря ~ 65%. Кількість окисненого діоксиду сірки ($Q_{\text{досл}}$, моль SO₂), знаходять за площею відповідних діаграм, побудованих в координатах ($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} - C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) – τ .

Для розрахунку швидкості та константи швидкості реакції окиснення діоксиду сірки, а також ступеня його окиснення

використовують формули, аналогічні тим, що наведені в п. 8.5 для окиснення монооксиду вуглецю (8.18)-(8.20).

Опрацювання результатів дослідження. Опрацювання результатів дослідження передбачає наступні дії:

- за результатами вимірювань (табл. 1) побудувати графік зміни кінцевої концентрації з часом (τ) та знайти захисні характеристики – τ_0 та $\tau_{ГПК}$ зразку, що досліджується;
 - розрахувати швидкість реакції (W) та побудувати графік в координатах $W - \tau$;
 - визначити константу швидкості реакції (k_1) та ступінь окиснення діоксиду сірки ($\eta_{ст}$) в стаціонарному режимі та узагальнити в табл. 2.
- Один з варіантів роботи наведено в додатку.

Варіант № 1

Враховуючи експериментальні результати, які отримані при дослідженні кінетики розкладу озону каталізатором складу $\text{CoCl}_2/\text{П-Тр}$ (П-Тр – природний трепел) визначити зміну швидкості (W) реакції з часом, константи швидкості реакції на початку реакції (k_1) та на час напівперетворення озону ($k_{1/2}$).

**Експериментальні результати з кінетики розкладу озону
каталізатором $\text{CoCl}_2/\text{П-Тр}$**

($C_{\text{CoCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ моль/г, $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 100$ мг/м³, $m_k = 10$ г; $U = 3,2$ см/с;

$T = 20$ °C, $w = 1,66 \cdot 10^{-2}$ л/с)

τ , хв	$C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$, мг/м ³	W , моль/г·с	$\ln \frac{C_{\text{O}_3}^{\text{п}}}{C_{\text{O}_3}^{\text{к}}}$
1	0		
2	4		
3	10		
4	14		
5	20		
6	24		
7	30		
8	35		
9	40		
10	45		
12	53		
14	60		
16	67		
18	73		
20	79		
25	85		
30	87		
40	91		
50	92		

Примітка. $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ – кінцева концентрація озону, мг/м³, τ – час реакції, хв

Варіант № 4

Враховуючи експериментальні результати, які отримані під час дослідження кінетики окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр (H₂O-Тр – гідротермально-модифікований трепел) визначити зміну швидкості реакції (W (моль/г·с)) з часом, константу швидкості реакції (k_L , с⁻¹) та ступінь окиснення СО у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$, %).

Таблиця 1

**Експериментальні результати з кінетики окиснення СО
в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр**
($C_{CO}^n = 100$ мг/м³; $m_k = 7,5$ г; $w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ л/с; $\tau' = 0,39$ с)

τ , хв	C_{CO}^k , мг/м ³	W , моль/(г·с)
1	18	
5	12	
10	8	
15	6	
20	3	
30	3	
40	3	
50	3	
60	3	
70	3	
80	3	
90	3	
100	3	
110	3	
120	3	
130	3	
140	3	
150	3	

Таблиця 2

**Кінетичні параметри реакції окиснення СО киснем в присутності
каталізатора Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр** ($m_k = 7,5$ г; $w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ л/с; $\tau' = 0,39$ с)

C_{CO}^n , мг/м ³	C_{CO}^k , мг/м ³ (стаціонарний режим)	$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/(г·с)	k_L , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %
100	3			

Варіант № 1

Враховуючи експериментальні результати, які отримані під час дослідження кінетики окиснення діоксиду сірки киснем в присутності композиції $\text{CuCl}_2\text{-KCl-KI/Kл-ПС}$ (Кл-ПС – повітряно-сухий клиноптилоліт), визначити її захисні характеристики – τ_0 та $\tau_{\text{ГПК}}$, зміну швидкості реакції (W (моль/г·с)) з часом, константу швидкості реакції та ступінь окиснення SO_2 (%) в стаціонарному режимі.

Таблиця 1

Експериментальні результати з кінетики окиснення SO_2 в присутності системи $\text{CuCl}_2\text{-KCl-KI/Kл-ПС}$
($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $m_{\text{к}} = 10 \text{ г}$; $w = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ л/с}$)

τ , хв	$C_{\text{SO}_2}^{\text{е}}$, мг/м ³	W , моль/(г·с)
1	0	
30	0	
60	0	
120	0	
180	0	
210	0	
240	0	
270	3	
300	8	
330	11	
360	20	
420	38	
480	40	
540	40	
600	40	

Таблиця 2

Параметри реакції окиснення SO_2 киснем в присутності $\text{CuCl}_2\text{-KCl-KI/Kл-ПС}$ ($m_{\text{к}} = 10 \text{ г}$; $w = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ л/с}$)

$C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$, мг/м ³	$C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$, мг/м ³ (стаціонарний режим)	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$W_{\text{ст}}$, моль/(г·с)	$k_{\text{ст}}$, с ⁻¹	$\eta_{\text{ст}}$, %
150	40					

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Обґрунтуйте можливість утворення σ - та π -дативного зв'язку в карбонілі типу $M-CO$. Проаналізуйте, як змінюються характеристики молекули CO (порядок, довжина, енергія зв'язку) у разі її активації металокомплексною сполукою.
2. Доведіть, що при координації молекули NO металокомплексною сполукою ($M-NO^+$ та $M-NO^-$) можливі як активація, так і дезактивація молекули NO .
3. Доведіть із загальнотеоретичної точки зору, що металокомплексний каталізатор (M) активує молекулу монооксиду вуглецю.
4. Визначить функцію закомплексованості з урахуванням сумарної рівноваги комплексоутворення $M + jL \xrightleftharpoons{\beta_j} ML_j$ за умови $j = 0-3$.
5. Проаналізуйте рівняння Нернста для редокс-системи, яка складається з металокомплексів MeL_j^{n-j}/MeL_i^{m-i} , де $n > m$. Визначте залежність редокс-потенціалу від співвідношення констант стійкості β_j і β_i .
6. Обґрунтуйте механізм внутришньосферного переносу електрону в редокс-реакціях металокомплексних сполук.
7. Проаналізуйте кореляційні рівняння для опису реакцій, які перебігають за внутришньосферним механізмом переносу електрона.
8. Проаналізуйте головні чинники, які впливають на кінетику дисоціації координованих молекул води та на розподіл гідроксокомплексів залежно від концентрації іонів водню.
9. На прикладі модельної реакції дайте оцінку впливу іонів водню на швидкість редокс-реакції. Визначте механізм та кінетичне рівняння у разі прискорюючої та гальмуючої дії іонів водню на швидкість реакції.
10. Проаналізуйте чинники, які визначають можливість перебігу внутришньосферних редокс-перетворень в ланцюзі центральний атом–ліганд.

11. Проаналізуйте фізико-хімічні властивості фосфіну та доведіть доцільність використання металокомплексів купруму(II) для знешкодження фосфіну.
12. Визначить функцію закомплексованості з урахуванням сумарної рівноваги комплексоутворення $\text{Fe(III)} + j\text{L} \xrightleftharpoons{\beta_j} \text{FeL}_j$ за умови $j = 0-3$.
13. Проаналізуйте типи кінетичних кривих взаємодії фосфіну з різними окисниками та виявіть основні фактори, що обумовлюють кожний кінетичний тип.
14. Проаналізуйте фізико-хімічні властивості монооксиду вуглецю та фактори, які впливають на активацію цієї молекули в координаційній сфері металокомплексної сполуки.
15. Обґрунтуйте головні стадії окиснення фосфіну киснем у присутності металокомплексного каталізатора, наприклад Cu(II), та умову стаціонарного перебігу реакції.
16. Обґрунтуйте головні стадії окиснення фосфіну киснем у присутності металокомплексного каталізатора, наприклад Cu(II) і Pd(II), та умову стаціонарного перебігу реакції.
17. Проаналізуйте фізико-хімічні властивості озону та доведіть доцільність використання комплексних сполук перехідних металів для розкладу озону.
18. Дайте оцінку впливу різних факторів на кінетику окиснення фосфіну, яке відбувається за стехіометричною реакцією
$$8 \text{FeCl}_3 + \text{PH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} = 8 \text{FeCl}_2 + 8 \text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$$
в присутності йодид-іонів.
19. Дайте оцінку впливу різних факторів на кінетику окиснення монооксиду вуглецю за реакцією $2 \text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/носії}$.
20. Проаналізуйте фізико-хімічні властивості діоксиду сірки та визначте шляхи його знешкодження.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

студентів-магістрів за дисципліною «Екологічний каталіз»

1. Обґрунтуйте загальні та специфічні вимоги до розробки каталізаторів екологічного призначення.
2. Проаналізуйте основні сучасні тенденції розвитку екологічного каталізу («Древо» екологічного каталізу).
3. Відповідно до технології отримання фосфору доведіть утворення таких забруднювачів атмосфери: P_4 , P_2O_5 , PH_3 .
4. Відповідно до технології отримання фосфору доведіть утворення таких забруднювачів атмосфери: CO , HF , SiF_4 .
5. Відповідно до технології охарактеризуйте якісний склад відхідних газів алюмінієвого виробництва.
6. Відповідно до технології охарактеризуйте якісний склад відхідних газів зварювального виробництва.
7. Обґрунтуйте джерела забруднення атмосферного повітря озоном.
8. Наведіть узагальнену картину забруднення атмосфери монооксидом вуглецю.
9. Обґрунтуйте класифікацію токсичних газоподібних речовин за фізико-хімічними властивостями.
10. Наведіть приклади газоподібних токсикантів, які характеризуються кислотними, основними, окисними, відновними та біфільними властивостями.
11. Складіть узагальнену картину забруднення атмосфери робочої зони фосфорного виробництва та порівняйте гранично допустимі концентрації токсикантів.
12. Складіть узагальнену картину забруднення атмосфери робочої зони зварювального виробництва та порівняйте гранично допустимі концентрації токсикантів.
13. Складіть узагальнену картину забруднення атмосфери робочої зони алюмінієвого виробництва та порівняйте гранично допустимі концентрації токсикантів.
14. Обґрунтуйте якісний склад забруднювачів атмосфери за

рахунок згоряння вугілля та наведіть гранично припустимі концентрації токсикантів.

15. Обґрунтуйте класифікацію методів очистки повітря від токсичних газоподібних речовин залежно від їх фізико-хімічних властивостей.
16. Проаналізуйте санітарно-хімічні та конструкторські вимоги до каталізаторів екологічного призначення, які використовують в різних пристроях та засобах для очистки повітря від газоподібних токсикантів (малогабаритні установки, протигази, респіратори).
17. Яка класифікація за фазовим скальдом або станом активного компоненту каталізаторів екологічного призначення є більш доцільною для обґрунтування способу очистки повітря від газоподібних токсикантів.
18. Виходячи з загальнотеоретичних основ розробки каталізаторів, запропонуйте схему отримання каталізаторів, які містять відновлені форми металів.
19. Виходячи з загальнотеоретичних основ розробки каталізаторів, запропонуйте схему отримання оксидних каталізаторів.
20. Виходячи з загальнотеоретичних основ розробки каталізаторів, запропонуйте способи отримання закріплених на пористих носіях металокомплексних каталізаторів.
21. Виходячи з загальнотеоретичних уявлень про області перебігу хімічної реакції, проаналізуйте фундаментальні критерії перебігу реакції в областях зовнішньої та внутрішньої дифузії та в кінетичній області.
22. Запропонуйте схему експерименту та експериментальні докази перебігу каталітичної реакції в кінетичній області.
23. Як експериментально довести порядок реакції відносно газоподібної речовини?
24. Узагальніть рівняння для кількісної характеристики реакції розкладу озону: швидкість реакції щодо озону; константа швидкості реакції на час напівперетворення озону.
25. Узагальніть рівняння для кінетичної характеристики реакції

- окиснення монооксиду вуглецю: швидкості реакції в проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора; константа швидкості реакції першого порядку щодо СО в стаціонарному режимі; ступень перетворення СО в стаціонарному режимі.
26. Узагальніть рівняння для кінетичної характеристики реакції окиснення фосфіну: швидкості реакції в проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора; ступень перетворення PH_3 .
 27. Проаналізуйте критерії Борескова визначення відсутності поздовжньої дифузії та пристінкового ефекту.
 28. Розробіть загальну схему дослідження кінетики окиснення монооксиду вуглецю киснем, наприклад, в присутності металокомплексного каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/SiO}_2$.
 29. Виходячи з фізико-хімічних властивостей фосфіну, запропонуйте спосіб очистки повітря від цієї токсичної речовини.
 30. Проаналізуйте основні типи кінетичних закономірностей окиснення фосфіну. Який тип кінетичної закономірності реалізується в процесі очистки повітря від фосфіну?
 31. Визначте перспективні металокомплексні каталізатори окиснення фосфіну киснем та доведіть на конкретних прикладах суттєвий вплив іонів водню та лігандів на швидкість реакції в стаціонарному режимі.
 32. Наведіть докази, що стехіометричне окиснення фосфіну відбувається за внутрішньосферним механізмом переносу електрону.
 33. Обґрунтуйте необхідність використання біметальних металокомплексних каталізаторів окиснення фосфіну, якщо його концентрація в повітрі робочої зони не перевищує ГПК.
 34. Обґрунтуйте необхідність застосування ступінчатої схеми очистки повітря від фосфіну.
 35. Виходячи з фізико-хімічних властивостей монооксиду вуглецю, запропонуйте спосіб очистки повітря від цієї токсичної речовини.

36. Наведіть загальну схему роздільного механізму каталітичного окиснення CO в присутності найбільш поширеного Pd(II)-Cu(II)-каталізатора.
37. Доведіть, що каталізатор (в загальному вигляді M) активує молекулу монооксиду вуглецю.
38. Обґрунтуйте необхідність реалізації ступінчатої схеми очистки повітря в засобах захисту органів дихання від монооксиду вуглецю.
39. Виходячи з фізико-хімічних властивостей озону, доведіть можливість використання вуглецевих матеріалів для очистки повітря від озону.
40. В чому полягає перспективність використання сполук мангану(II) як каталізатора розкладу озону?
41. Обґрунтуйте використання озону в технології очистки води від забруднювачів неорганічного та органічного походження

ТЕСТИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

студентів-бакалаврів до спецкурсу

«Металокомплексні сполуки в каталітичних редокс-реакціях
газоподібних токсичних речовин»

1. Ознакою перебігу газофазної каталітичної реакції в кінетичній області є залежність швидкості реакції від
 - а) розміру зерен
 - б) концентрації каталізатора
 - в) лінійної швидкості газоповітряної суміші
2. Ознакою перебігу газофазної каталітичної реакції в зовнішньо-дифузійній області є
 - а) пропорційність зростання швидкості реакції лінійній швидкості газоповітряної суміші
 - б) незалежність швидкості реакції від лінійної швидкості газоповітряної суміші
 - в) гальмування швидкості реакції із зростанням лінійної швидкості газоповітряної суміші
3. Ознакою перебігу газофазної каталітичної реакції у внутрішньо-дифузійній області є
 - а) незалежність швидкості реакції від розміру зерен каталізатора
 - б) гальмування швидкості реакції із зростанням розміру зерен каталізатора
 - в) зростання швидкості реакції із збільшенням розміру зерен каталізатора
4. Яка з наведених формул відображає критерій відсутності поздовжньої дифузії?
 - а) $h > \bar{d}_3$
 - б) $\bar{d}_3/h \ll 1$
 - в) $d_p > \bar{d}_3$
5. Яка з наведених формул відображає критерій відсутності пристінкового ефекту?
 - а) $d_p/\bar{d}_3 \geq 30$
 - б) $d_p/\bar{d}_3 > 1$
 - в) $d_p < h$

6. Яку з наведених формул використовують для розрахунку швидкості реакції окиснення монооксиду вуглецю?

$$\text{a) } W = \frac{\omega(C_{\text{CO}}^{\text{II}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{m_{\text{K}}}; \quad \text{б) } W = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{II}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}}}{m_{\text{K}}}; \quad \text{в) } W = \frac{m_{\text{K}}}{\omega(C_{\text{CO}}^{\text{II}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}$$

7. Яку з наведених формул використовують для розрахунку швидкості реакції окиснення фосфіну?

$$\text{a) } W = \frac{\omega(C_{\text{PH}_3}^{\text{II}} - C_{\text{PH}_3}^{\text{K}})}{m_{\text{K}}}; \quad \text{б) } W = \frac{C_{\text{PH}_3}^{\text{II}} - C_{\text{PH}_3}^{\text{K}}}{m_{\text{K}}}; \quad \text{в) } W = \frac{m_{\text{K}}}{\omega(C_{\text{PH}_3}^{\text{II}} - C_{\text{PH}_3}^{\text{K}})}$$

8. Яку з наведених формул використовують для розрахунку швидкості реакції розкладу озону

$$\text{a) } W = \frac{\omega(C_{\text{O}_3}^{\text{II}} - C_{\text{O}_3}^{\text{K}})}{m_{\text{K}}}; \quad \text{б) } W = \frac{C_{\text{O}_3}^{\text{II}} - C_{\text{O}_3}^{\text{K}}}{m_{\text{K}}}; \quad \text{в) } W = \frac{m_{\text{K}}}{\omega(C_{\text{O}_3}^{\text{II}} - C_{\text{O}_3}^{\text{K}})}$$

9. Процес комплексоутворення у розчинах є

- а) нерівноважний б) рівноважний в) непослідовний

10. Яка з наведених формул характеризує функцію закомплексованості?

$$\text{a) } \Phi = \sum_{j=0}^n \beta_j^* c_L^j \quad \text{б) } \Phi = \frac{c_L^j}{\sum_{j=0}^n \beta_j^* c_L^j} \quad \text{в) } \Phi = \frac{\beta_j^* c_L^j}{\sum_{j=0}^n \beta_j^* c_L^j}$$

11. Зробіть правильний висновок. Якщо в розчині одночасно знаходяться три комплексні форми Me_{aq} , MeL_{aq} , MeL_{2aq} , то зі збільшенням концентрації ліганду доля комплексу MeL_{aq}

- а) зменшується
б) зростає
в) проходить через максимум

12. Яка з наведених формул відображає функцію закомплексованості у разі чотирьох комплексних форм?

$$\text{a) } \Phi = \sum_{j=0}^2 \beta_j^* c_L^j \quad \text{б) } \Phi = \sum_{j=0}^{12} \beta_j^* c_L^j \quad \text{в) } \Phi = \sum_{j=0}^3 \beta_j^* c_L^j$$

13. Яке співвідношення констант стійкості комплексних сполук в окисненій (β_j) та у відновленій (β_i) формах центрального атома повинно виконуватися, якщо зі збільшенням концентрації ліганду редокс-потенціал зменшується?

- а) $\beta_j < \beta_i$ б) $\beta_j = \beta_i$ в) $\beta_j > \beta_i$

14. Яке співвідношення констант стійкості комплексних сполук в окисненій (β_j) та у відновленій (β_i) формах центрального атома повинно виконуватися, якщо зі збільшенням концентрації ліганду редокс-потенціал зростає?

- а) $\beta_j < \beta_i$ б) $\beta_j > \beta_i$ в) $\beta_j = \beta_i$

15. Здатність комплексних сполук до внутрішньосферних редокс-перетворень визначається співвідношенням внутрішньосферних потенціалів центрального атома (φ'_{Me}) і ліганду (φ'_L). Виберіть правильну відповідь. Редокс-розпад комплексної сполуки має місце, якщо

- а) $\varphi'_L = \varphi'_{Me}$ б) $\varphi'_L > \varphi'_{Me}$ в) $\varphi'_L < \varphi'_{Me}$

16. Виберіть правильну відповідь. σ -Донорні ліганди впливають на кислотну дисоціацію протонівмісних молекул в координаційній сфері центрального атома

- а) посилюють б) не змінюють в) послаблюють

17. Виберіть правильну відповідь. π -Акцепторні ліганди впливають на кислотну дисоціацію протонівмісних молекул в координаційній сфері центрального атома

- а) посилюють б) не змінюють в) послаблюють

18. Виберіть правильну відповідь. У разі координації молекули СО метало комплексною сполукою в карбонілі типу М–СО утворюється зв'язок

- а) тільки σ -донорний
б) тільки π -акцепторний
в) σ -донорний і π -акцепторний

19. Виберіть правильну відповідь. Як утворення катіонної форми NO^+ в комплексному фрагменті $\text{M}-\text{NO}^+$ впливає на реакційну здатність молекули NO ?

- а) активує б) дезактивує в) не впливає

20. Виберіть правильну відповідь. Як утворення аніонної форми NO^- в комплексному фрагменті $\text{M}-\text{NO}^-$ впливає на реакційну здатність молекули NO ?

- а) дезактивує б) не впливає в) активує

21. Виберіть правильну відповідь. Як утворення аніонної форми CO^- в комплексному фрагменті $\text{M}-\text{CO}^-$ впливає на реакційну здатність молекули CO ?

- а) активує б) дезактивує в) не впливає

22. Виберіть правильну відповідь. За редокс-властивостями молекула CO

- а) відновник
б) окисник
в) не виявляє редокс-властивостей

23. Виберіть правильну відповідь. За редокс-властивостями молекула PH_3

- а) окисник
б) відновник
в) не виявляє редокс-властивостей

24. Виберіть правильну відповідь. За редокс-властивостями молекула SO_2

- а) окисник
б) відновник
в) виявляє біфільні властивості

25. Виберіть правильну відповідь. За редокс-властивостями молекула NO

- а) відновник
б) виявляє біфільні властивості
в) окисник

26. Виберіть правильну відповідь. За редокс-властивостями молекула O_3
- а) відновник
 - б) окисник
 - в) не виявляє редокс-властивостей
27. Виберіть правильну відповідь. До якого типу належить знешкодження фосфіну $PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$
- а) реакція приєднання
 - б) окисно-відновна реакція
 - в) реакція згоряння
28. Виберіть правильну відповідь. До якого типу належить знешкодження діоксиду сірки $SO_2 + O_2 + H_2O = H_2SO_4$?
- а) окисно-відновна реакція
 - б) реакція приєднання
 - в) реакція розкладу
29. Виберіть правильну відповідь. Реакція знешкодження фосфіну $8FeCl_3 + PH_3 + 4H_2O = 8FeCl_2 + 8HCl + H_3PO_4$ здійснюється
- а) в одну стадію
 - б) в дві стадії
 - в) за складним багатомолекулярним механізмом
30. Виберіть правильну відповідь. Реакція знешкодження діоксиду сірки $2CuCl_2 + SO_2 + 2H_2O = 2CuCl + 2HCl + H_2SO_4$ здійснюється
- а) в дві стадії
 - б) за складним багатомолекулярним механізмом
 - в) в одну стадію
31. Виберіть правильну відповідь. За кислотними властивостями молекула фосфіну
- а) сильна кислота
 - б) не виявляє кислотних властивостей
 - в) дуже слабка кислота

32. Виберіть правильну відповідь. За кислотно-основними властивостями молекула фосфіну
- а) дуже слабка кислота
 - б) дуже слабка основа
 - в) виявляє біфільні властивості
33. Виберіть правильну відповідь. За класифікацією Льюїса молекула CO
- а) виявляє біфільні властивості
 - б) кислота
 - в) основа
34. Виберіть правильну відповідь. Ознакою перебігу редокс-реакції за участю металокомплексів по внутришньосферному механізму є
- а) залежність швидкості реакції від природи ліганду
 - б) гальмування реакції залежно від природи місткового ліганду
 - в) прискорення реакції залежно від природи місткового ліганду
35. Виберіть правильну відповідь. В редокс-реакції найбільшу активність виявляє гідроксокомплекс $\text{Me}(\text{OH})$. Із збільшенням в розчині концентрації іонів водню швидкість реакції
- а) зростає
 - б) убуває
 - в) не змінюється
36. Виберіть правильну відповідь. Серед комплексів форми Me_{aq} , MeL_{aq} , MeL_{2aq} друга комплексна форма має найбільшу каталітичну активність. Тоді із збільшенням концентрації ліганду в розчині швидкість реакції
- а) зростає
 - б) убуває
 - в) проходить через максимум
37. Виберіть правильну відповідь. Серед комплексів $\text{Me}(\text{OH})$ та Me_{aq} більшу активність в редокс-реакції виявляє комплекс Me_{aq} . Із збільшенням у розчині концентрації іонів водню швидкість реакції
- а) убуває
 - б) зростає
 - в) не змінюється

38. Виберіть правильну відповідь. До якого типу належить реакція знешкодження монооксиду вуглецю $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

- а) реакція приєднання
- б) окисно-відновна реакція
- в) реакція заміщення

39. Виберіть правильну відповідь. Якщо швидкість редокс-реакції за участю каталізатора-металокомплексу зростає пропорційно його концентрації, то порядок реакції за каталізатором

- а) другий
- б) нульовий
- в) перший

40. Виберіть правильну відповідь. Реакція знешкодження фосфіну $\text{PH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$ в присутності каталізатора Cu(I)/Cu(II) характеризується константою швидкості відновлення Cu(II) фосфіном ($k_{\text{в}}$) і константою швидкості окиснення Cu(I) киснем ($k_{\text{ок}}$). Реакція перебігає у стаціонарному режимі, якщо

- а) $k_{\text{в}} > k_{\text{ок}}$
- б) $k_{\text{в}} < k_{\text{ок}}$
- в) $k_{\text{в}} = k_{\text{ок}}$

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. А.с. 1181692 СССР МКИ В 01 D 53/02. Способ очистки газов / В. М. Богданов, Ю. И. Шумяцкий, О. В. Мойсейчук В. Н. Сучкова, З. А. Шухова, С. П. Нешумова, В. В. Федоровская, Г. И. Чугунова. – Опубл. 30.09.85; Бюл. № 36.
2. Аглулин А. Г., Бакши Ю. М., Гельбштейн А. М. и др. Кинетика и механизм реакции хлорирования метана в присутствии солевых катализаторов // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26, № 1. – С. 94-100.
3. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций: Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 592 с.
4. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. – М.: Мир, 1973. – 360 с.
5. Бозон-Вердюра Ф., Омар А., Эскар Ж., Понтвьян Б. Исследование координации палладия на нанесенных катализаторах // Роль координации в катализе. – Киев: Наук. думка, 1975. – С. 10-18.
6. Боресков Г. К. Катализ. – Новосибирск.: Наука, 1971. – Ч. 1 и 2. – Вып. 2. – 268 с.
7. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. – Избранные труды. – Новосибирск: Наука, 1987. – 536 с.
8. Бротиковский О. И., Швец В. А., Казанский В. Б. Исследование координационного состояния ионов Co^{2+} , нанесенных на поверхность силикагеля // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, вып. 5. – С. 1342-1344.
9. Васильева М., Андреев А. А., Шопов Д. М. Влияние комплексообразования с субстратом на формирование нанесенных палладиевых катализаторов // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы: Матер. симп. – Новосибирск, 1980. – С. 34-36.
10. Власенко В. М. Экологический катализ. – Киев: Наук. думка, 2010. – 238 с.
11. Воробьев В. Н., Нурсеитова Т. Э., Мартиросов А. Е., Талипов Г. Ш. Изучение состояния ионов никеля на поверхности и в объеме системы $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ по данным электронной спектроскопии и ЭПР // Журн. общ. химии. – 1975. – Т. 45, вып. 12. – С. 2573-2578.

12. Вредные вещества в промышленности: Справочник. – М.-Л.: Химия, 1965. – Т. 2. – 620 с.
13. Вредные вещества в промышленности: Справочник. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3. – 608 с.
14. Врублевская Т. Ф., Вронская Л. В., Матвийчук Н. М., Коркуна О. Я. Сорбция ионов палладия из водных растворов клиноптилолитом // Химия и технология воды. – 1999. – Т. 21, № 4. – С. 414-418.
15. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М.: Мир, 1972. – 534 с.
16. Гончарук В. В., Камалов Г. Л., Ковтун Г. А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – К.: Наук. думка, 2002. – 540 с.
17. Горбенко-Германов Д. С., Баскова Н. К. Окисление Ag^+ озоном и кинетика распада Ag^{2+} в хлорнокислых водных растворах // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 9. – С. 2225-2228.
18. Гринберг А. А., Шашуков Е. А., Попова В. Е., Вяткин Н. Н. Окисление Mn(II) озоном в азотнокислых растворах // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12, вып. 2. – С. 489-492.
19. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. – Л. Химия, 1971. – 632 с.
20. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высш. школа, 1978. – 367 с.
21. Гринберг А. А., Киселева Н. В. К вопросу о существовании комплексных соединений двухвалентного палладия с координационным числом больше четырех // Журн. неорган. химии. – 1958. – Т. 3, № 8. – С. 1804-1809.
22. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1980. – 245 с.
23. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
24. Замащиков В. В. Использование комплексов палладия как катализаторов окисления озоном // Журн. общ. химии. – 1982. – Т. 52, вып. 4. – С. 918.
25. Замащиков В. В., Прядко О. Н. Кинетика и механизм окисления озоном хлоридных комплексов палладия(II) в водных растворах // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 371-376.

26. Каверинский В. А., Боровиков В. Ю., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Исследование методом отражательной УФ-спектроскопии ионов двухвалентного никеля, нанесенных на поверхность аэросила // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, вып. 3. – С. 820-821.
27. Каминский С. Л., Смирнов К. М., Жуков В. И., Краснощеков Н. А. Средства индивидуальной защиты: Справ. изд. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
28. Карабанов Н. Т., Зорин А. Д. Исследование адсорбции летучих водородных соединений элементов на активном угле // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50, вып. 1. – С. 180-182.
29. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. – М.: Мир, 1982. – 680 с.
30. Коркуна О., Врублевська Т., Тепла Н. Вплив різних факторів на сорбцію паладію(II) Н-морденітом у статичних умовах // Вісн. Львів.ун-ту. Сер. хім. – 2004. – Вип. 44. – С. 120-126.
31. Коркуна О., Врублевська Т. Вплив різних факторів на сорбцію паладію(II) природним клиноптилолітом у динамічних умовах // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – Вип. 41. – С. 134-138.
32. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969. – Ч. 3. – 592 с.
33. Кравчук Л. С., Харлашина Т. В., Маркевич С. В., Ананьин В. Н. Изучение адсорбции ионов палладия на окиси алюминия из солянокислых растворов // Весці АН БССР, сер. хим. наук. – 1978. – № 5. – С. 51-54.
34. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. – М.: Высшая школа, 1977. – 280 с.
35. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 676 с.
36. Кукушкин Ю. Н. Гидроксокомплексы в координационной химии платиновых металлов // Координац. химия. – 1982. – Т. 8, вып. 3. – С. 275-281.
37. Лисичкин Г. В, Юффа Я. М. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. – М.: Химия, 1981. – 160 с.
38. Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с.
39. Максимов Н. Г., Кушнарева Е. Г., Захаров В. А. и др. Изучение титановых катализаторов полимеризации // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, вып. 3. – С. 738-743.

40. Михаэлис Л. Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение / Пер. с англ. – М.-Л.: ОНТИ, 1936. – 284 с.
41. Нецветаев О. Ю., Соломонов А. Б., Скудаев В. И., Стафейчук Я. П. Окисление хлорида водорода озоном в водном растворе // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 33, № 10. – С. 2169-2171.
42. Никитина Г. П., Иванов Ю. Е., Шумков В. Г., Егорова В. П. Окислительно-восстановительные реакции в азотнокислых растворах. Окисление озоном четырехвалентных нептуния и плутония // Радиохимия. – 1975. – Т. 17, № 6. – С. 957-963.
43. Осинцева С. В., Горленко Л. Е., Емельянова Г. И. и др. Соединения внедрения графита и их каталитическая активность в реакции разложения озона // Журн. физ. химии. – 1989. – Т. 63, № 12. – С. 3228-3233.
44. Пат. 1438557 Великобритания, МКИ В 01 J 27/07; В 01 D 53/34. Palladium compositions suitable as oxidation catalysts / W. G. Lloyd, D. R. Rowe: Larox Research Corp. (USA). – N 34339/73; Заявл. 19.07.73; Оpubл. 9.06.76. РЗХ, 1977, 2Л181П.
45. Переплетчиков М. Л., Тарунина В. Н., Тарунин Б. И., Александров Ю. А. Окисление уксуснокислых растворов кобальта(II) и марганца(II) озоном // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55, вып. 3. – С. 487-492.
46. Разумовский С. Д., Раковски С. К., Шопов Д. М., Зайков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – София: Изд-во Болг. Акад. наук, 1983. – 287 с.
47. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Абрамова Н. Н., Ракитский А. С. Каталитическое окисление фосфина // “Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве”: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 200-217.
48. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Раскола Л. А., Бандурко А. Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, вып. 4. – С. 3-18.
49. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Бандурко А. Ю., Раскола Л. А. Низкотемпературное каталитическое разложение озона // “Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве”: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 237-254.

50. Ракитская Т. Л., Паина В. Я. Состав нанесенных на силикагель комплексов $Pd(II)$ и их каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, вып. 7. – С. 49-52.
51. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я., Волощук А. Г. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность $Pd(II)$ - $Cu(II)$ -катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеського нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т. 10, вип. 1-2. – С. 184-191.
52. Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Раскола Л. А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 6, вип. 7-8. – С. 13-22.
53. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
54. Ракитська Т. Л., Голуб О. А., Раскола Л. А. та ін. Комплекси ванадилу з іммобілізованим на аеросилі саліцилальміном у реакції низькотемпературного розкладу озону // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 10. – С. 79-82.
55. Ракитская Т. Л., Длубовский Р. М., Киосе Т. А. и др. Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 76-80.
56. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Олексенко Л. П. и др. Влияние содержания воды на активность закрепленного на кислотномодифицированном базальтовом туфе $Pd(II)$ - $Cu(II)$ -катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1422-1428.
57. Ракитская Т. Л., Труба А. С., Эннан А. А., Длубовский Р. М. Адсорбция паров воды природными и модифицированными хлоридами марганца(II) и кобальта(II) сорбентами // Вопросы химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 131-135.
58. Скопенко В. В., Савранський Л. І. Координаційна хімія. – Київ: Либідь, 1997. – 334 с.
59. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. – М.: Высш. школа, 1994. – 400 с.

60. Слинкин А. А., Локтев М. И., Мишин И. В. и др. Распределение катионов меди в мордените и его окислительно-восстановительные свойства // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20, вып. 1. – С. 181-188.
61. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. – 336 с.
62. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. – 245 с.
63. Справочник азотчика. – М.: Химия, 1967. – Т. 1. – 492 с.
64. Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г. Методы линейной алгебры в физической химии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. – 360 с.
65. Сыркин В. Г. Карбонилы металлов. – М.: Химия, 1983. – 200 с.
66. Сычев А. Я., Исак В. Г. Координационные соединения марганца в катализе. – Кишинев: Штиинца, 1999. – 317 с.
67. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Пенчев В. Ж. и др. Ионнообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // Химия и технол. воды. – 1991. – Т. 13, № 2. – С. 132-140.
68. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Иванова З. Г., Крысенко Д. А. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 159-170.
69. Тарасевич Ю. И., Сивалов Е. Г. Электронные спектры аквакатионов двухвалентной меди, сорбированных монтмориллонитом // Кол. журн. – 1975. – Т. 37, № 4. – С. 814-817.
70. Тарасевич Ю. И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наукова думка, 2011. – 390 с.
71. Темкин М. И. Теория стационарных реакций // Научные основы подбора и производства катализаторов. – Новосибирск, 1964. – С.46-50.
72. Темкин О. Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. – М.: Академкнига, 2008. – 918 с.
73. Ткач О. Д. Поглолительная способность некоторых адсорбентов по отношению к фосфину // Изв. высш. учеб. завед. Химия и химическая технология. – 1974. – Т. 17, вып. 11. – С. 1653-1654.

74. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1969. – 452 с.
75. Уторов Н. П., Бакши Ю. М., Базов В. П., Гельбштейн А. И. Структура комплексных соединений хлорной меди, нанесенных на SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Координац. химия. – 1983. – Т. 9, вып. 9. – С. 1201-1206.
76. Франк-Каменецкий Д. А. Кинетика сложных реакций: 1. Гомогенные реакции // Успехи химии. – 1941. – Т. 10, № 4. – С. 373-384.
77. Фридман Я. Д., Левина М. Г., Долгашова Н. В. и др. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах / Под ред. Фридмана Я. Д. – Фрунзе: Илим, 1971. – 115 с.
78. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 360 с.
79. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. – М.: Мир, 1980. – 421 с.
80. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложение. – Харьков: Фолио, 2000. – 286 с.
81. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филозова Л. Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
82. Швабе К. Экспериментальные исследования активности и переноса ионов в концентрированных растворах электролитов // Теория растворов. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1971. – С. 19-32.
83. Шпитальский Е. И. К теории гомогенного катализа // Тр. н.-и. хим. ин-та при физмате I. МГУ. М., 1925. – С. 5-29.
84. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. – М.: Высш школа, 1969. – 433 с.
85. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. – М.: Химия, 1967. – 199 с.
86. Armbruster T., Simoncic P., Dübelin N. et al. Cu^{2+} -acetate and Cu^{2+} -ammine exchanged heulandite: a structural comparison // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 57, N 2. – P. 121–131.
87. Bedioui F. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalicyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview // Coord. Chem. Rev. – 1995. – Vol. 144. – P. 39-68.

88. Berthomieu D., Delahay G. Recent advances in Cu^{II}Y: experiments and modeling // *Catal. Rev.* – 2006. – Vol. 48, N 3. – P. 269-313.
89. Boson-Verduraz F., Omar A., Escard J., Pontviannet B. Chemical state and reactivity of supported palladium. I. Characterization by XPS and UV-visible spectroscopy // *J. Catal.* – 1978. – V.53, N 1. – P.126-134.
90. Cameron J. H., Turner S. C., Electrochemically controlled dissociation of dioxygen from a μ -peroxo cobalt(III) dimer // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1992. – Vol. 1992, N 23. – P. 3285-3289.
91. Daily G. C., Horwitz C. P., Lisek C. A. Synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical properties of bis[1,2-bis(5-chlorosalicylideneamino)ethanato(μ -oxo)manganese(IV)] // *Inorg Chem.* – 1992. – Vol. 31, N 25. – P. 5325-5330.
92. Dhandapani B., Oyama S. T. Gas phase ozone decomposition catalysts // *Appl. Catal. B.: Environmental.* – 1997. – Vol. 14, N 1. – P. 129-166.
93. Domenech A., Formentin P., Garcia H., Sabater M. J. Combined electrochemical and EPR studies of manganese Schiff base complexes encapsulated within the cavities of zeolite Y // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 2000, N 6. – P. 1339-1344.
94. Dutta S., Basu P., Chakravorty A. Monomolecular manganese(IV) in tridentate ONO coordination. Synthesis, structure, and redox regulation via oxygen donor variation // *Inorg. Chem.* – 1991. – Vol. 30, N 21. – P. 4031-4037.
95. Ennan A. A., Abramova N. N., Baydenko V. I., Kovtun V. S. Catalogue of individual respiratory protective devices. – Odessa: Ecologiya, 2004. – C. 24.
96. Frising T., Leflave P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. – Vol. 114, N 1-3. – P. 27-63.
97. Fritz H. P., Vite L. W. G. Polarographische Untersuchungen an Kobaltchelatkomenplexen // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1972. – Vol. 392, N 3. – P. 271-278.
98. Fujimoto K., Negami Y., Takahashi T., Kunugi T. Olefin oxidation – palladium salt – active charcoal catalysis // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1972. – Vol. 11, N 3. – P. 303-308.

99. Garilli M., Carmello D., Cremaschi B. et al. Copper species in $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for ethylene oxychlorination // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. – Vol. 130B. – P.1817-1822.
100. Gimzewski J. K., Donnelly T., Affrosman S. Interaction of ozone with nickel ions adsorbed on alumina // *J. Catal.* – 1977. – Vol. 47, N 1. – P. 79-84.
101. Godelitsas A., Armbruster T. HEU-type zeolites modified by transition elements and lead // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2003. – Vol. 61, N 1-3. – P. 3-24.
102. Golodov V. A., Sokolsky D. V., Noskova N. P. Catalytic properties of complexes in solutions and on supports in the activation of simple molecules // *J. Mol. Catal.* – 1977. – Vol. 3, N 1-3. – P. 51-60.
103. Grasso D., Weber W. J. Mathematical interpretation of aqueous-phase ozone decomposition rates // *J. Envir. Eng.* – 1989. – Vol. 115, N 3. – P. 541-559.
104. Griffith W. P. Ozonolysis in coordination chemistry and catalysis: recent advances // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 219-221, N 1. – P. 259-281.
105. Hall P. G., Gittins P. M., Winn J. M., Robertson J. Sorption of phosphine by activated carbon cloth and the effects of impregnation with silver and copper nitrates and the presence of water // *Carbon.* – 1985. – Vol. 23, N 4. – P. 353-371.
106. Heisig C., Zhang W., Oyama S. T. Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts // *Appl. Catal. B: Environmental.* – 1997. – Vol. 14, N 1. – P. 117-129.
107. Hill G. R. Kinetics, mechanism and activation energy of the cobaltous ion catalyzed decomposition of ozone // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – Vol. 70, N 4. – P. 1306-1307.
108. Hill G. R. The kinetics of the oxidation of cobaltous ion by ozone // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – Vol. 71, N 7. – P. 2434-2435.
109. Horvath H., Bilitzky L., Hüttner J. *Ozone.* – Amsterdam: Elsevier, 1985. – 205 p.
110. Hu D. D., Shi Q. Z., Tang Z. X. et al. CoSalen immobilized to chitosan and its electrochemical behavior // *Carbohydrate Polymers.* – 2001. – Vol. 45, N 4. – P. 385-393.
111. Jacobson F., Holcman J., Sehested K. Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction of manganese(III) by hydrogen peroxide in acidic solution // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1998. – Vol. 30, N 2. – P. 207-214.

112. Johnson M., O'Connor D., Barnes P. et al. Cation exchange, dehydration, and calcination in clinoptilolite: in Si computer modeling // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107, N 4. – P. 942-951.
113. Khan M. A., Schwing-Weill M.-J. Stability and electronic spectra of copper(II) chloro complexes in aqueous solutions // Inorg. Chem. – 1976. – Vol. 15, N 9. – P. 2202-2205.
114. Kim G. J., Shin J. H. The synthesis of new hiral salen complexes immobilized on MCM-41 by grafting and their catalytic activity in the asymmetric borohydride reduction of ketones // Catal. Lett. – 1999. – Vol. 63, N 3-4. – P. 206-212.
115. Komiyama H., Inoue H. Solvent vapor pressure effects in a supported liquid phase system: Oxidation of ethylene to acetaldehyde // J. Chem. Eng. Jap. – 1977. – Vol. 10, N 2. – P. 125-130.
116. Liu Q., Schurter L. M., Muller C. E. et al. Kinetics and mechanism of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogen sulfite, iodide, and nitrite ions // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40, N 17. – P. 4436-4442.
117. Marsella A., Carmello D., Finocchio E. et al. A study of the main path and of side-reactions upon ethylene oxychlorination over $\text{CuCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ based catalysts // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2000. – Vol. 130B. – P. 1823-1828.
118. Murphy E.F., Schmid L., Bürgi T., et al. Nondestructive sol-gel immobilization of metal(salen) catalysts in silica aerogels and xerogels // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13, N 4. – P. 1296-1304.
119. Murphy E.F., Ferri D., Baiker A. Novel routes to Cu(salicylaldimine) covalently bound to silica combined pulse EPR and in situ attenuated total reflection-IR studies of the immobilization // Inorg. Chem. – 2003. – Vol. 42, N 8. – P. 2559-2571.
120. Nemes A., Fábian I., Eldik R. Kinetics and mechanism of the carbonate ion inhibited aqueous ozone decomposition // J. Phys. Chem. A. – 2000. – Vol. 104, N 34. – P. 7995-8000.
121. Ouederni A., Limvorapituk Q., Bes R., Mora J.C. Ozone decomposition on glass and silica // Ozone Sci. Eng. – 1996. – Vol. 18, N 5. – P. 385-415.
122. Oumi Y., Kanai T., Lu B., Sano T. Structural and physicochemical properties of high-silica mordenite Micropor. Mesopor. Mater. – 2007. – Vol. 101, N 1-2. – P. 127-133.
123. Oyama S. T. Chemical and catalytic properties of ozone // Catal.

- Rev. – Sci. Eng. – 2000. – Vol. 42, N 3. – P. 279-322.
124. Palucki M., Finney N. S., Pospisil P. J. et al. The mechanistic basis for electronic effects on enantioselectivity in the (salen)Mn(II)-catalyzed epoxidation reaction // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120, N 5. – P. 948-954.
 125. Petrus R., Warchol J. Modeling of heavy metal removal dynamics in clinoptilolite packed beds // Micropor. Mezopor. Mater. – 2006. – Vol. 93, N 1–3. – P. 29-39.
 126. Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A., Paina V. Ya. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone // Catal. Today. – 1999. – Vol. 53, N 4. – P. 703-713.
 127. Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A. et al. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Advances in Envir. Research. – 2000. – Vol. 3, N 4. – P. 472-487.
 128. Rakitskaya T. L., Golub A. A., Ennan A. A. et al. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition // Stud. Surf. Sci. Catal. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – Vol. 130 D. – P. 3879-3884.
 129. Rebenstorf B. Preparations and reaction of a coordinately unsaturated surface compound of iron(II) on silica gel // Acta Chem. Scand. Ser. A: Phys. and Inorg. Chem. – 1977. – Vol. A31, N 2. – P. 547-550.
 130. Rebenstorf B. Preparations and reactions of a coordinately unsaturated surface compounds of nickel(II) on silica gel // Acta Chem. Scand. Ser. A: Phys. and Inorg. Chem. – 1978. – Vol. A32, N 1. – P. 195-201.
 131. Rivas F. J., Beltrán F. J., Carbajo M., Gimeno O. Homogeneous catalyzed ozone decomposition in the presence of Co(II) // Ozone Sci. Eng. – 2003. – Vol. 25, N 4. – P. 261-271.
 132. Roy B. Y., Taube H. The kinetics of the reaction of ozone and chloride ion in acid aqueous solution // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – Vol. 71, N 10. – P. 4100-4105.
 133. Saha P. K., Banerjee S., Saha S. et al. Immobilization of metal complex in Y zeolite matrix synthesis, X-ray single-crystal, and catalytic activities in a copper(Schiff base)-Y zeolite based hybrid catalyst // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2004. – Vol. 77, N 4. – P. 709-714.
 134. Salem I. A., El-Maazawi M., Zaki A. B. Kinetics and mechanism of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes // Int. J. Chem. Kinet. – 2000. – Vol. 32, N 4. – P. 643-666.

135. Samide M. J., Peters D. G. Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dimethylformamide // J. Electroanal. Chem. – 1998. – Vol. 443, N 1. – P. 95-102.
136. Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J. et al. Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions // Micropor. Mesopor. Mater. – 2005. – Vol.81, Iss.1-3. – P. 135-138.
137. Schindler P. W., Fürst B., Dick R., Wolf P. U. Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} // J. Colloid. Sci. – 1976. – Vol. 55, N 2. – P. 469-475.
138. Silva A. R., Wilson K., Clark J. H., Freire C. Covalent attachment of chiral manganese(III) salen complexes onto functionalised hexagonal mesoporous silica and application to the asymmetric epoxidation of alkenes // Micropor. Mesopor. Mater. – 2006. – Vol. 91, N 1-3. – P. 128-138.
139. Spitalsky E. Über die Kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse // Z. anorg. Chem. – 1926. – Bd. 121. – S. 257-286.
140. Temkin O. N. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms. – Chichester, UK: Wiley & Sons, 2012. – 800 p.
141. Viridis A., Viola A., Goo G. A novel kinetic mechanism of aqueous-phase ozone decomposition // Ann. Chim. – 1995. – Vol. 85, N 4. – P. 633-647.
142. Westerhoff P., Song R., Amy G., Minear R. Applications of ozone decomposition models // Ozone Sci. Eng. – 1997. – Vol. 19, N 1. – P. 55-73.
143. Zhao D., Szostak R., Kevan L. Electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopic studies of cupric ion-adsorbate interactions in synthetic clinoptilolite // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, N 27. – P. 5382-5390.

	ПЕРЕДМОВА	3
1.	ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ	5
1.1	Загальні властивості каталізаторів	5
1.2	Класифікація каталітичних процесів та каталізаторів	7
1.3	Загальні та специфічні вимоги до розробки каталізаторів для засобів захисту навколишнього середовища та людини	11
	<i>Контрольні питання до розділу 1</i>	14
2.	СКЛАД ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК	15
2.1	Загальні положення	15
2.1.1	Кінетичний метод	16
2.1.2	Розрахунки частки комплексів складу MX_j^{n-j}	17
2.1.3	Розв'язання кінетичних рівнянь	18
2.1.4	Ідентифікація складу комплексів	20
2.2	Механізми регулювання лігандного оточення центрального атома	22
2.2.1.	Вплив іонів водню на склад комплексних сполук та кінетику редокс-реакцій	22
2.2.2	Вплив іонів водню на склад кисеньвмісних сполук і кінетику редокс-реакцій	28
2.2.3	Вплив іонів водню на активність лігандів і кінетику редокс-реакцій	29
	<i>Контрольні питання до розділу 2</i>	31
3.	МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ, ЗАКРІПЛЕНІ НА ПОРИСТИХ НОСІЯХ	32
3.1	Загальні підходи класифікації та методів отримання закріплених металокомплексних каталізаторів	32
3.2	Вплив природи носія на склад та каталітичну активність металокомплексних сполук	36
3.2.1	Механізми комплексоутворення на поверхні оксидних носіїв	37
3.2.2	Формування та склад закріплених комплексів, отриманих методом імпрегнування	39
3.2.3	Аналогії комплексоутворення в розчинах та на поверхні оксидного носія	44
3.3	Особливості комплексоутворення на поверхні природних сорбентів	51
3.4	Методи іммобілізації на різних носіях комплексів d-металів з основами Шиффа	57
3.4.1	Іммобілізація на полімерних носіях	57
3.4.2	Іммобілізація на активованому вугіллі	58
3.4.3	Іммобілізація (капсулювання) на цеолітовій матриці	59
3.4.4	Іммобілізація на кремнеземних носіях	61
3.4.5	Іммобілізація методом багатостадійного прищеплення	62

	(поверхнева зборка)	
3.4.6	Імобілізація металсаленових комплексів на аеросилі	67
	<i>Контрольні питання до розділу 3</i>	69
4.	РЕДОКС-ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ТА МЕХАНІЗМИ ПЕРЕНОСУ ЕЛЕКТРОНА	70
4.1	Вплив комплексоутворення на редокс-потенціал металокомплексів	70
4.1.1	Вплив природи ацидолігандів на редокс-потенціал металокомплексів	70
4.1.2	Вплив органічних основ на редокс-потенціал 3d-металів	74
4.1.3	Вплив природи носія на редокс-властивості закріплених металокомплексів	79
4.1.4	Внутрішньосферні редокс-перетворення ацидокомплексів	80
4.2	Механізми перенесу електрона в редокс-реакціях	82
4.2.1	Зовнішньосферний механізм перенесення електрона	82
4.2.2	Внутрішньосферний механізм перенесення електрона	83
4.3	Кореляції в металокомплексному каталізі	85
	<i>Контрольні питання до розділу 4</i>	89
5	МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ФОСФІНУ	91
5.1	Загальні відомості про джерела забруднення повітря фосфіном	91
5.2	Фізико-хімічні властивості фосфіну	92
5.3	Кінетичні особливості реакцій рідиннофазного окиснення фосфіну	95
5.4	Механізми реакцій окиснення фосфіну	101
5.4.1	Окиснення фосфіну комплексами заліза(III)	102
5.4.2	Окиснення фосфіну комплексами купруму(II)	104
5.4.3	Окиснення фосфіну сполуками типу XO_m^{n-2m} (X = Cl, Br, I, Cr, Mo, W, V, Te, Se, N)	105
5.4.4	Окиснення фосфіну киснем	106
5.5	Вплив природи носія на каталітичні властивості металокомплексних каталізаторів	108
5.5.1	Вплив природи носія на адсорбцію фосфіну	108
5.5.2	Окиснення фосфіну киснем в присутності закріплених хлоридних комплексів Cu(II) і Pd(II)	109
5.5.3	Захисні властивості каталізаторів окиснення фосфіну	116
	<i>Контрольні питання до розділу 5</i>	118
6.	МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ	120
6.1	Загальні відомості про джерела забруднення повітря монооксидом вуглецю	120
6.2	Фізико-хімічні властивості монооксиду вуглецю	121
6.3	Про принципи вибору каталізаторів окиснення CO киснем	125
6.3.1	Активация молекули CO металокомплексними сполуками	125

6.4	Вплив оксидних носіїв на склад та активність Pd(II)-Cu(II)– каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю	128
6.4.1	Вплив вмісту Pd(II) на швидкість реакції	130
6.4.2	Вплив вмісту Cu(II) на швидкість реакції	131
6.4.3	Вплив природи лігандів на швидкість реакції	132
6.4.4	Вплив активності води на швидкість реакції	136
6.4.5	Загальні уявлення про механізм окиснення CO киснем в присутності закріплених Pd(II)-Cu(II)–каталізаторів	138
6.5	Вплив фізико-хімічних характеристик природних носіїв на активність Pd(II)-Cu(II)–каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю	141
6.5.1	Вплив співвідношення Si/Al в базальтовому туфі на активність Pd(II)-Cu(II)– каталізатора	141
6.5.2	Вплив фазового складу сорбентів на активність Pd(II)-Cu(II)– каталізатора	144
6.5.3	Вплив конкурентної адсорбції іонів Cu(II) і Pd(II) на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ	147
6.5.4	Вплив протолітичних властивостей бентонітів на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/Бент	149
6.5.5	Оптимізація способу нанесення комплексів Pd(II) і Cu(II) на природні носії	150
	<i>Контрольні питання до розділу 6</i>	152
7.	МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ РОЗКЛАДУ ОЗОНУ	154
7.1	Загальні відомості про джерела забруднення повітря озonom	154
7.2	Фізико-хімічні властивості озону	155
7.3	Механізми розкладу озону металокомплексними сполуками в розчинах	159
7.4	Вплив природи іону металу та лігандів на процес розкладу озону	163
7.5	Закріплені металокомплексні каталізатори розкладу озону	167
7.5.1	Кінетика розкладу озону комплексами $\text{MeL}_j^{2-j}/\text{SiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mn},$ $\text{Co}; \text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$)	168
7.5.2	Механізм розкладу озону $\text{MeL}_{aq}^{2+}/\text{SiO}_2$ – комплексами	172
7.5.3	Механізм розкладу озону $\text{MeCl}_j^{2-j}/\text{SiO}_2$ –комплексами	177
7.5.4	Кінетика розкладу озону каталізаторами MeCl_2 ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mn},$ Co)	182
7.5.5	Розклад озону каталізатором CuCl_2/BBM	183
7.5.6	Кінетика розкладу озону комплексами 3d-металів, закріпленими на природних сорбентах	185
7.5.7	Кінетика розкладу озону іммобілізованими на аеросилі комплексами 3d-металів з основами Шиффа	189
	<i>Контрольні питання до розділу 7</i>	203

8	МЕТОДИКА ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	204
8.1	Принципова схема та експлуатація стенда і установки для дослідження кінетики газофазних реакцій	204
8.2	Вплив макрокінетичних параметрів на швидкість реакції	206
8.3	Оцінка відтворюваності результатів експерименту	209
8.4	Дослідження кінетики розкладу озону	212
8.5	Дослідження кінетики окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності металокомплексних каталізаторів	214
8.6	Дослідження кінетики хемосорбційно-каталітичного окиснення діоксиду сірки в присутності металокомплексних каталізаторів	216
	ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	221
	ТЕСТИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ	227
	СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	242

Навчальне видання

Ракитська Тетяна Леонідівна, **Труба** Алла Сергіївна,
Кіосе Тетяна Олександрівна, **Раскола** Людмила Анатоліївна

**МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИЙ КАТАЛІЗ
РЕДОКС-РЕАКЦІЙ**

Навчальний посібник

В авторській редакції

Підп. до друку. 2016. Формат 60х84/16.
Ум.-друк. арк.. Тираж 50 пр.
Зам. № 1398

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.