

**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ КОМПЛЕКСОВ D-МЕТАЛЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕДОКС-РЕАКЦИЯХ**

Ракитская Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.А.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: truba@onu.edu.ua*

Каталитическая активность нанесенных металлокомплексных соединений в редокс-реакциях, в частности в реакциях с участием газообразных токсичных веществ ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), зависит от состава комплексов [1, 2]. При этом носители, выступающие в качестве макролигандов и характеризующиеся разнообразием физико-химических свойств, обуславливают специфическое влияние на процессы поверхностного комплексообразования.

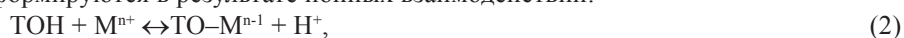
1. Формирование металлокомплексов на носителях происходит по аналогии с растворами:



где  $T = \text{Si}, \text{Al}$ ;  $M = \text{Cu(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Pd(II)}$  и др.

Влияние носителя на состав поверхностного комплекса определяется его способностью понижать активность адсорбированной воды и соотношением  $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{L}}$ .

2. Поверхностные комплексы формируются в результате ионных взаимодействий:



Активность таких металлокомплексов в редокс-реакциях с участием  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  зависит от прочности связи и перераспределения зарядов во фрагменте  $\text{TO-M}$ . Поскольку поверхность носителей характеризуется энергетической неоднородностью, то важно определить взаимосвязь между прочностью связывания металлокомплексов с поверхностью и их каталитической активностью. Для этих целей удачным оказалось совместное применение методов химического анализа и кинетического метода исследования соответствующих редокс-реакций.

3. Формирование поверхностных комплексов путем ковалентного связывания с иммобилизованными лигандами. Изучены комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа  $\text{ML}_2/\text{Si}$  ( $M - \text{Cu(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}$ ), проявляющие каталитические свойства только в реакции разложения озона. Сопоставлена каталитическая и антиозонантная активность различных комплексов d-металлов, образующихся по реакциям (1) – (3).

4. Образование биметаллсодержащих комплексов, например  $\text{Pd(II)-Cu(II)}$  и  $\text{Cu(II)-Hg(II)}$ , усложняется конкуренцией ионов металлов за адсорбционные центры поверхности. В реакции окисления монооксида углерода наибольшую активность проявляют те палладий-медные комплексы, в которых медь(II) закреплена на поверхности по реакциям (2), (3), а палладий(II) связан с медью(II) через молекулу воды или какой-либо другой лиганд.

5. В случае носителей, характеризующихся сложной структурой, например цеолиты или слоистые силикаты, необходимо учитывать разнообразие мест локализации ионов металлов, и, следовательно, изменение их координационного окружения.

6. Для полифазовых природных носителей установлено существенное влияние соотношения фаз на каталитическую активность поверхностных комплексов.

7. Природа носителя влияет на механизмы протолитических реакций, а, следовательно, на процессы поверхностного комплексообразования.

1. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.