

РОЗДІЛ «ХІМІЯ. ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ»

УДК 548.736:546.562:541.49

DOI 10.31319/2519-2884.32.2018.177

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент
КІЗИМШИНА Т.О., зав. лабораторії

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КУПРУМУ (II) З АЛІФАТИЧНИМИ АМІНАМИ В РЕАКЦІЯХ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Вступ. Комплексні сполуки іонів перехідних металів з різними лігандами є активними каталізаторами багатьох окисно-відновних процесів. Для розкладу H_2O_2 використовують іони мангану, феруму, кобальту, купруму, але каталітично діють не солі метало-іонів, а їх комплекси [1]. Найбільш активними каталізаторами є елементи перехідних металів. На каталітичну активність комплексів значно впливає природа молекул, які входять в координаційну сферу іону [2-7].

Активними моделями каталізаторів в реакціях розкладу пероксидів водню є комплекси з амінами і деякими гетероциклічними амінами.

При порівнянні швидкості розкладу пероксиду водню з окремими компонентами знайдено, що каталітично активними є комплекси, в яких число координованих лігандів до іону металу дорівнює 2-3.

Вибір пероксиду водню в якості субстрату при вивченні кінетики і механізму дії каталізатора пояснюється тим, що продукти пероксиду водню не ускладнюють сам каталітичний процес.

Комплексний іон купруму (II) має велике значення як каталізатор багатьох окисно-відновних процесів. Пара $Cu(I) - Cu(II)$ приймає участь в багатьох окисно-відновних процесах.

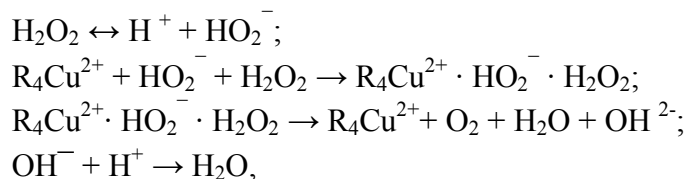
Внаслідок каталітичного розкладу перекису водню (H_2O_2) на кожні 2 молекули H_2O_2 виділяється тільки одна молекула кисню та значна кількість тепла: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

Існує необхідність одержання нових сполук, які б могли каталізувати розклад перекису водню. Такими сполуками можуть бути комплексні сполуки купруму (II) з аліфатичними амінами [3-5].

У ряді робіт було виявлено каталітичну активність комплексних сполук нітрату міді (II) з деякими аліфатичними амінами при гомогенному каталізі [4].

Постановка задачі. На підприємствах хімічної промисловості існує проблема очищення стічних вод від пероксиду водню перед подачею на біологічні очисні споруди.

У роботах [2-4] при вивченні гомогенного каталізу розкладу пероксиду водню було встановлено, що комплексні сполуки купруму (II) з амінами діють на механізми утворення проміжних сполук. Було визначено, що в склад проміжного продукту входять як комплексний іон купруму (II), так і молекула пероксиду водню і аніон HO_2^- . Тим самим створюються умови швидкої взаємодії аміну з пероксидом водню:



де R – відновний амін.

При гетерогенному каталізі на поверхні каталізатора відбувається адсорбція пероксиду водню.

Метою роботи є визначення можливості використання комплексних сполук нітрату купруму (II) з аліфатичними амінами як каталізаторів розпаду пероксиду водню. Вибір в якості об'єкта випробувань H_2O_2 обумовлений тими обставинами, що між каталізом перекису водню і деякими іншими каталітичними біохімічними процесами існує аналогія.

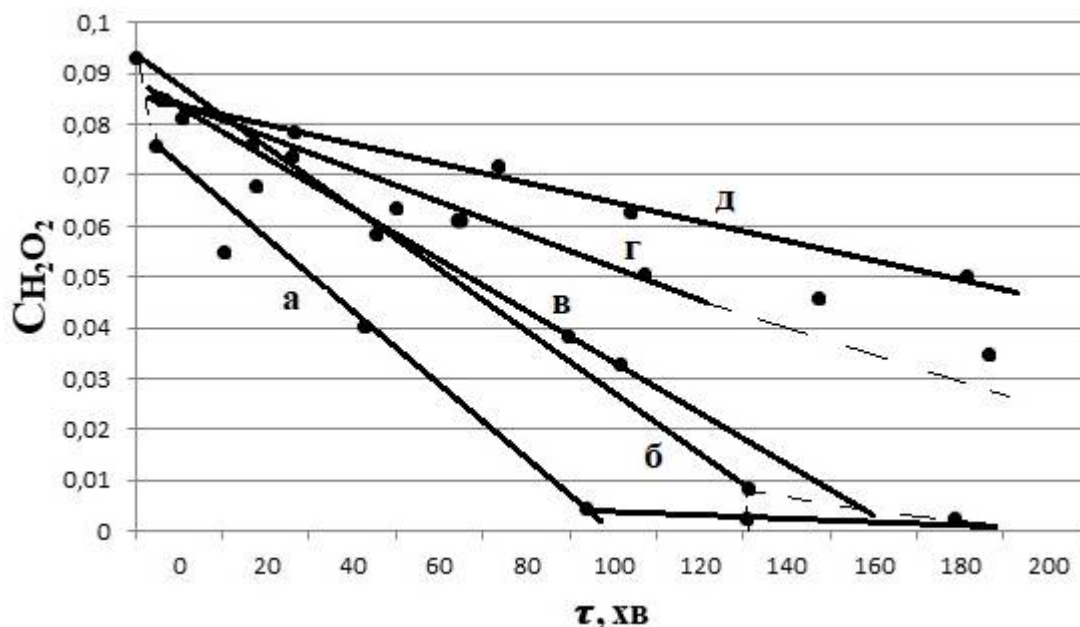
Результати роботи. В роботі [8] описані умови синтезу координаційних сполук купруму (II) з аліфатичними амінами. Визначено склад сполук, їх фізико-хімічні властивості. При температурі 25-30°C визначено каталітичну активність компонентів моно-, ди- і тризаміщених амінів.

Комплексні сполуки купруму(II), нітрату з аліфатичними амінами в твердому стані одержували з водно-спиртових розчинів цих сполук в молекулярному співвідношенні $Cu(NO_3)_2 : Lig = 1:2$ (де Lig – аліфатичний амін). Одержані осади відфільтровували, промивали тричі ефіром, сушили на повітрі.

Для досліду використовували 0,02 н пероксид водню, концентрацію пероксид водню контролювали титруванням $KMnO_4$. Дослідження проводили в термостаті, температуру підтримували постійною з точністю $\pm 0,05^\circ C$. Об'єм реакційної суміші у всіх дослідах був постійним – 50 мл. Час проведення досліду 3 год.

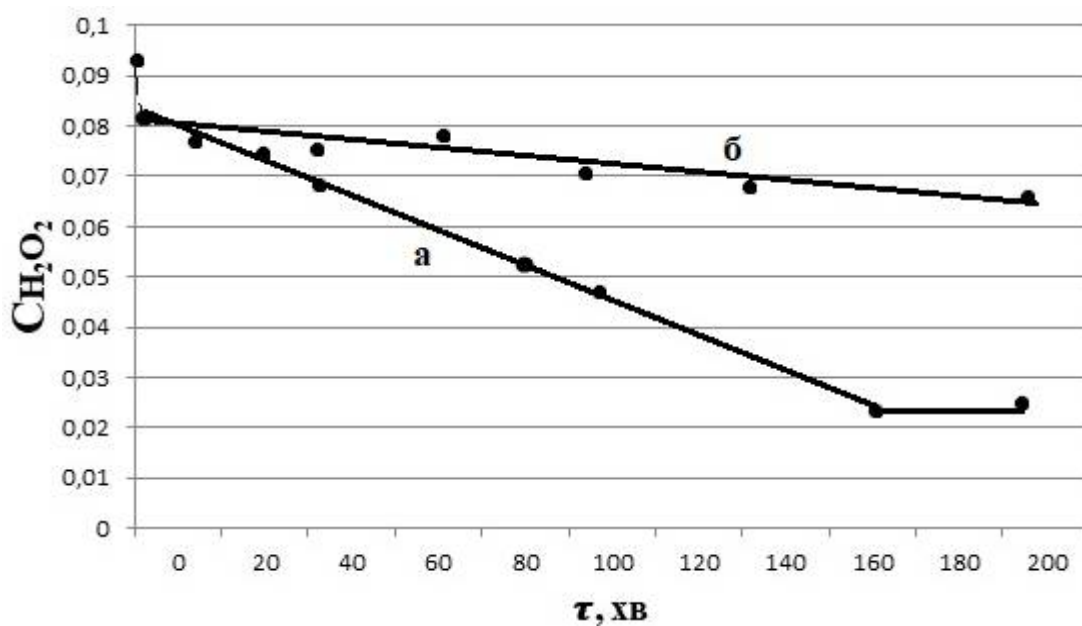
Аналіз купруму (II) в комплексах проводили йодометричним методом, склад карбону, нітрогену і гідрогену визначили на аналізаторі фірми Хьюмет-Пікард, модель 858.

Для проведення випробувань комплексні сполуки купруму(II) з аліфатичними амінами подрібнювали у ваговій ступці до дрібно дисперсного стану і вносили в 0,096 н розчин пероксиду водню таким чином, щоб кількість комплексу на літр розчину пероксиду водню складала $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Каталітичну активність визначали на 1 моль каталізатора. На рис.1-3 наведено залежності швидкості розкладання пероксиду водню комплексними сполуками купруму (II) з амінами від часу.



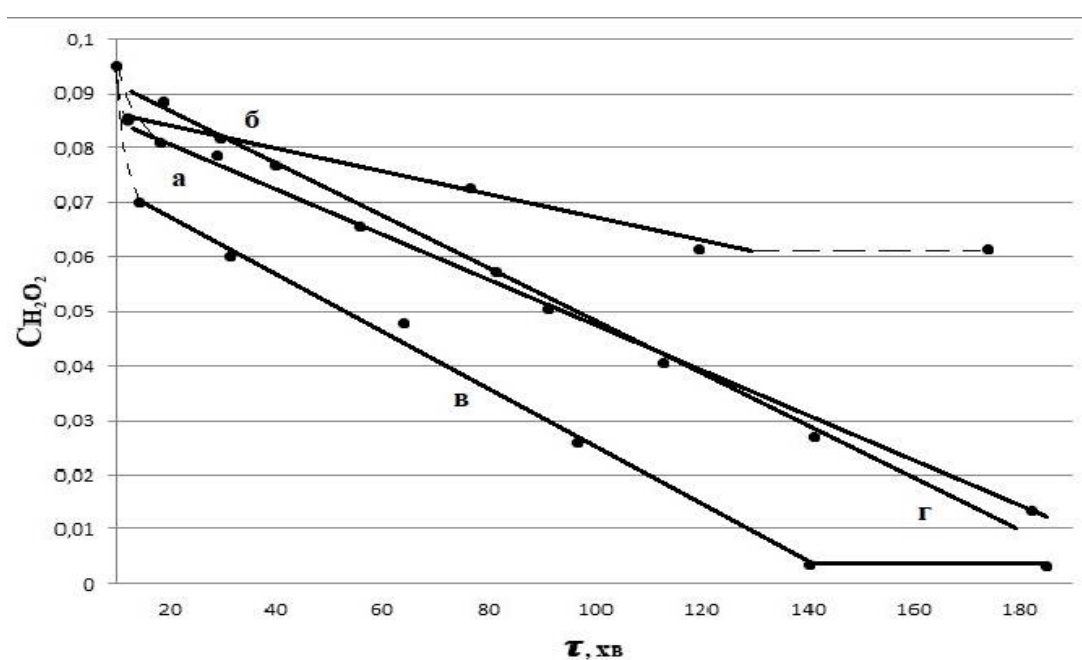
а – $Cu(NO_3)_2(C_4H_9)_3N$; б – $Cu(NO_3)_2(C_2H_5)_3N$; в – $Cu(NO_3)_2(C_3H_5)_3N$;
г – $Cu(NO_3)_2(C_9H_{13}N)_2$; д – $Cu(NO_3)_2(C_4H_{11}N)_2$

Рисунок 1 – Залежність швидкості розкладання пероксиду водню комплексом купрум (II) третинними аліфатичними амінами



а – $Cu(NO_3)_2[(C_4H_9)_2NH]_2$; б – $Cu(NO_3)_2[(C_6H_5CH_2)_2NH]_2$

Рисунок 2 – Залежність швидкості розкладання пероксиду водню комплексом купрум (II) вторинними аліфатичними амінами



а – $Cu(NO_3)_2(C_6H_5CH_2NH_2)_2$; б – $Cu(NO_3)_2[(C_2H_5)_2NH]_2$; в – $Cu(NO_3)_2(C_3H_5NH_2)_2$;
г – $Cu(NO_3)_2(C_5H_{11}NH_2)_2$

Рисунок 3 – Залежність швидкості розкладання пероксиду водню комплексом купрум (II) первинними аліфатичними амінами

В табл. 1 представлено дані по каталітичній активності комплексних сполук купруму (II) з амінами.

Таблиця 1 – Каталітична активність комплексних сполук нітрату купруму (II) з аліфатичними амінами по відношенню до реакції розкладу пероксиду водню

№ з/п	Каталізатор	W, Моль H ₂ O ₂ / Хв. моль
1	Cu(NO ₃) ₂ (C ₄ H ₉) ₃ N	3,93
2	Cu(NO ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₃ N	3,05
3	Cu(NO ₃) ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂) ₂	2,7
4	Cu(NO ₃) ₂ [(C ₄ H ₉) ₂ NH] ₂	2,6
5	Cu(NO ₃) ₂ (C ₃ H ₅) ₃ N	2,3
6	Cu(NO ₃) ₂ [(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₂	2,25
7	Cu(NO ₃) ₂ (C ₃ H ₅ NH ₂) ₂	2,05
8	Cu(NO ₃) ₂ (C ₅ H ₁₁ NH ₂) ₂	1,7
9	Cu(NO ₃) ₂ (C ₉ H ₁₃ N) ₂	1,5
10	Cu(NO ₃) ₂ (C ₄ H ₁₁ N) ₂	1,25
11	Cu(NO ₃) ₂ [(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ NH] ₂	0,57

Згідно з проведеними випробуваннями каталітична активність комплексів купруму(II) з аліфатичними амінами посилюється від первинного до вторинного і третинного амінів. Більша каталітична активність виявлена у комплексів купруму(II) з третинними амінами.

Підвищена каталітична активність з третинними амінами обумовлена просторовими утрудненнями, які виникають в площині координації. Первинні і вторинні аміни не мають таких громіздких замісників і утворюють більш стійкі комплекси з купрумом(II), ніж третинні аміни. Це ускладнює реакцію входження субстрату в координаційну сферу каталізатора.

Одержані комплексні сполуки купруму(II) з амінами на розчиняються у воді, тому ми можемо вважати, що вони мають полімерну будову.

Висновки. Одержані на основі випробувань комплексні сполуки купруму (II) з аліфатичними амінами можна рекомендувати в якості каталізаторів розкладу пероксидних сполук стічних вод підприємств хімічної промисловості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Николаев Л.А. Адсорбционная активация каталитической функции меди и железа и их комплексных соединений / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1954. – Т.28, вып.2. – С.275-280.
2. Николаев Л.А. Некоторые вопросы органического катализа / Л.А.Николаев // Проблемы кинетики и катализа. – 1960. – Т.10. – С.240-246.
3. Николаев Л.А. Каталитические функции ионов металлов в гомогенной среде / Л.А.Николаев // Кинетика и катализ. – 1960. – Т.1. – С.94-100.
4. Николаев Л.А. К вопросу о природе каталитического действия в гомогенной среде / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1958. – Т.32, вып. 5. – С.1131-1135.
5. Николаев Л.А. Каталитическая активность комплексных соединений меди / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1951. – Т.25, вып.12. – С.1427-1432.
6. Николаев Л.А. Каталитическая активность стереоизомерных форм комплексных соединений кобальта / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1953. – Т.27, вып.10. – С.1592-1594.
7. Николаев Л.А. О связи между структурой и каталитической активностью у некоторых комплексных соединений / Л.А.Николаев // Журнал физической химии. – 1951. – Т.25, вып.12. – С.1437-1445.
8. Бончаев П. Комплексообразование и каталитическая активность / П.Бончаев // М.: Мир, 1975. – 272с.

Надійшла до редколегії 05.03.2018.