

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ імені Л.В.Писаржевського

На правах рукопису

ІВАЩЕНКО Тетяна Семенівна

ВПЛИВ СКЛАДУ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МАРГАНЦЮ  
ТА ХРОМУ НА ПАРАМЕТРИ АВТОКОЛИВАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ  
РЕАКЦІЇ БЕЛОУСОВА - ЖАВОТИНСЬКОГО

02.00.01 - неорганічна хімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1993

Роботу виконано в Інституті фізичної хімії  
імені Л.В.Писаржевського Академії наук України

AB 27.36

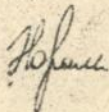
Науковий керівник: доктор хімічних наук  
ТИХОНОВА Л. П.  
Науковий консультант: кандидат хімічних наук  
СТРИЖАК П. Є.  
Офіційні опоненти: доктор хімічних наук  
МАЛЮСІН В. А.  
кандидат хімічних наук  
КОПИТІН С. М.  
Провідна організація: Чернівецький державний університет

Захист відбудеться 15.VI 1993 р. о 14 годині  
на засіданні Спеціалізованої Вченої Ради Д 016.13.01 в  
Інституті фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського АН України  
за адресою: 252039, Київ-39, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІФХ АН України

Автореферат розіслано 14 травня 1993 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої Ради  
доктор фіз.-мат. наук  
професор



Е. М. Король

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Велику увагу привертають дослідження коливальних хімічних реакцій, в процесі яких періодично змінюються концентрації компонентів. Це обумовлено можливістю їх використання при вивченні явищ самоорганізації, що спостерігаються в живій та неживій природі, а також при розробці підходів до управління різноманітними нестационарними режимами. Однак фактори, що зумовлюють зміни головних характеристик автоколивальних систем, з'ясовані недостатньо.

Каталізаторами коливальних хімічних реакцій виступають іони d-перехідних металів у різному лігандному оточенні. Існуючий до цього часу критерій при виборі комплексної сполуки для участі в автоколивальній реакції базується тільки на величині окиснювально-відновного потенціалу відповідної редокс-пари. Вплив інших факторів, що обумовлюють зміну параметрів автоколивальних систем, насамперед, склад і будова таких координаційних сполук, не досліджено.

Тому актуальною задачею є встановлення закономірностей зміни основних параметрів коливальної реакції Белоусова - Жаботинського в залежності від складу внутрішньої координаційної сфери різноманітних сполук іону одного металу, яким в даній роботі обрано марганець. З'ясування такого взаємозв'язку дає змогу отримувати нестационарні режими з заданими властивостями, а розроблені при цьому підходи перенести як на дослідження інших коливальних систем, приміром, реакцію Бриггса - Раушера, так і на вивчення впливу будови комплексів інших металів, що беруть участь в реакції Белоусова - Жаботинського, одним з яких є координація сполука хрому з 2,2'-дипіридилем.

Мета роботи. З'ясування впливу складу внутрішньої координаційної сфери сполук марганцю(III) з лігандами, що містять кисень та азот, на перебіг коливальної хімічної реакції Белоусова - Жаботинського та її окремих стадій; вивчення комплексоутворення іонів марганцю(III) з N-гетероциклічними лігандами; встановлення складу комплексної сполуки хрому з 2,2'-дипіридилем, що каталізує реакцію Белоусова - Жаботинського.

Наукова новизна. - Вивчено взаємодію марганцю(III) з 2,2'-дипіридилем та 1,10-фенантроліном в водних розчинах сірчаної кисло-

ти; встановлено склад та стійкість утворених сполук, що мають каталітичні властивості в реакціях Белоусова - Жаботинського та Бриггса - Раушера.

- Вперше досліджено перебіг реакції Белоусова - Жаботинського за участю різноманітних координаційних сполук марганцю; зроблено порівняння між собою як головних параметрів автоколивальних процесів, так і швидкостей їх окремих стадій.

- Показано, що існує принципова можливість цілеспрямовано змінювати параметри автоколивань за рахунок взаємодії іонів марганцю(III) з аніонами сірчаної кислоти, в якій протікає коливальна реакція.

- Встановлено, що в коливальній реакції Белоусова - Жаботинського за участю дипіридилних та фенантролінових координаційних сполук марганцю(III) каталітично найактивнішими є комплекси з ненасиченою координаційною сферою, а основний внесок на стадії відновлення каталізатора належить реакції окиснення ним бромід-іонів.

- Вперше досліджено перебіг реакції окиснення броматом калію ацетилацетонатних комплексів марганцю і встановлено, що вона здійснюється в автоколивальному режимі.

- Визначено склад та властивості координаційної сполуки хрому з 2,2'-дипіридилом, що каталізує реакцію Белоусова - Жаботинського; встановлено, що такий комплекс є біядерним, а іони металу в ньому мають різні ступені окиснення.

#### Основні положення, що виносяться до захисту:

1. Різницю в поведінці коливальної хімічної реакції Белоусова - Жаботинського за участю іонів марганцю в хлорній та сірчаній кислотах в цілому обумовлено комплексоутворюючими властивостями гідросульфат-аніонів.

2. Найбільш значний ефект зміни параметрів коливальних хімічних реакцій Белоусова - Жаботинського та Бриггса - Раушера за участю дипіридилних та фенантролінових комплексів марганцю досягається при утворенні в розчині відповідних координаційних сполук складу 1:1.

3. Вплив складу внутрішньої координаційної сфери сполук марганцю на поведінку коливальної хімічної реакції Белоусова - Жаботинського зумовлений в основному змінами в швидкості реакції окиснення ними бромід-іонів.

4. Координаційна сполука хрому з 2,2'-дипіридиллом, що бере участь в реакції Белоусова - Жаботинського, є біядерним комплексом.

Практичне значення роботи. Виявлені в роботі закономірності впливу складу внутрішньої координаційної сфери сполук марганцю на перебіг коливальних реакцій можуть бути використані при регулюванні параметрів автоколювань цих систем, створенні нових коливальних режимів та управлінні ними. В роботі запропоновано шляхи стабілізації автоколивального режиму в реакції Белоусова - Жаботинського за участю дипіридильних координаційних сполук хрому(II), які можуть бути застосовані при отриманні фотоактивних середовищ на їх основі.

Апробація роботи. Матеріали роботи було представлено на XI та XIII конференціях України з неорганічної хімії (Ужгород, 1986 та 1992), XVII Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (Мінськ, 1990), Всесоюзній конференції "Автоколювання в конденсованій фазі" (Уфа, 1989), XXVIII Міжнародній конференції з координаційної хімії (Гера, 1990), конференції молодих вчених ІФХ АН України (1988).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 7 статей та тези 5 доповідей на міжнародних, всесоюзних та республіканських конференціях.

Об'єм та структура роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, огляду літератури, експериментальної частини, 4 розділів обговорення результатів, висновків та списку літератури. Робота викладена на 169 сторінках, ілюстрована 42 рисунками та 16 таблицями. Бібліографія - 115 найменування.

#### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

В огляді літератури проаналізовано участь різних сполук перехідних металів в автоколивальних хімічних системах Белоусова - Жаботинського та Бриггса - Раушера. Показано, що при виборі координаційної сполуки для таких реакцій враховується тільки величина редокс-потенціалу відповідної редокс-пари. Розглянутий матеріал дозволив зробити наступні висновки:

- Неможливість проведення порівняльного аналізу впливу складу і будови внутрішньої координаційної сфери комплексних сполук

на параметри автоколивань обумовлено тим, що до цього часу участь кожного з перехідних металів у коливальній реакції Белоусова - Жаботинського була представлена тільки одною - двома сполуками.

- Розгляд особливостей координаційної хімії марганцю(III) в кислих розчинах, його редокс-властивостей, а також деяких окиснювально-відновних реакцій за участю аква-іонів цього металу дозволяє припустити можливість участі, крім описаних вже аква-комплексів, інших його координаційних сполук в автоколивальних процесах.

- Аналіз редокс-властивостей сполук хрому(II) та хрому(III), що беруть участь в системі Белоусова - Жаботинського, дозволяє зробити висновок, що активні в коливальній реакції частинки на основі цих іонів мають складну будову, проте дані відносно складу таких каталізаторів у літературі відсутні.

Таким чином, дослідження впливу складу внутрішньої координаційної сфери сполук металів на параметри автоколивальних реакцій можна здійснити на прикладі сполук марганцю та хрому, змінюючи природу їх лігандного оточення.

В експериментальній частині викладено методики синтезу комплексів марганцю та хрому, використаних в роботі, а також результати дослідження фізико-хімічних властивостей цих сполук, наведено методики, що використовувались для характеристики перебігу як коливальної реакції в цілому, так і її окремих стадій.

Вплив стану іонів марганцю(III) на параметри коливальної хімічної реакції Белоусова - Жаботинського, що протікає в хлорній та сірчаній кислотах

На прикладі реакції Белоусова - Жаботинського за участю іонів марганцю досліджено вплив природи неорганічної кислоти та її концентрації на параметри автоколивань. Встановлено, що при збільшенні концентрації іонів водню зміни величин амплітуди та періоду автоколивань обумовлено не тільки концентрацією самої кислоти, але й здатністю її аніонів до координації з іонами металу. Так, зокрема, при заміні хлорної кислоти на сірчану спостерігається підвищення величин цих параметрів (рис.1), що пов'язано в основному з участю в реакції Белоусова - Жаботинського різних комплексів марганцю(III), зокрема, в хлорній кислоті це будуть аква-іони металу, а в сірчаній - його координаційна

сполука з гідросульфат-аніоном.

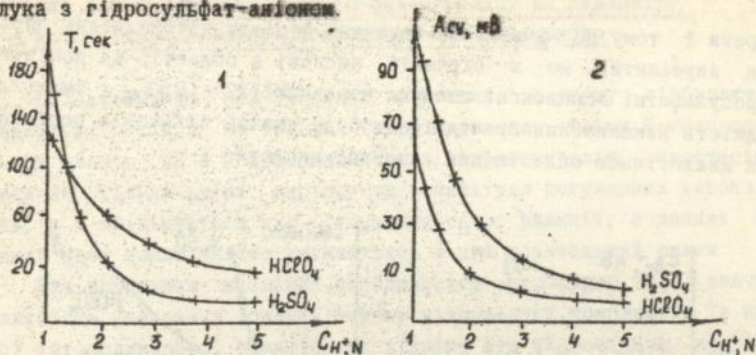


Рис. 1. Залежність параметрів автоколивань в системі бромат натрію ( $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л) – малонова кислота ( $2,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л) – сульфат (перхлорат) марганцю(II) ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л) від концентрації хлорної (сірчаної) кислоти: а) – зміна періоду автоколивань; б) – зміна амплітуди коливань потенціалу скловуглецевого електроду.

Оскільки найбільший вплив природи координаційного вузла сполук марганцю на характеристики автоколивань обумовлений змінами швидкостей реакцій, що мають місце при відновленні іонів марганцю(III), нами було вивчено взаємодію цих іонів з малоновою та броммалоновою кислотами, а також з бромід-іонами.

Особливий інтерес викликають процеси витрачання та накопичення бромід-іонів, концентрація яких визначає хід коливальної реакції. Зокрема, в процесі реакції окиснення броммалонової кислоти іонами марганцю(III) генеруються бромід-іони. Тому саме критерієм швидкості такого процесу і було обрано нами час, за який досягається накопичення їх максимальної концентрації після чого в реакції Бслоусова – Шаботинського і спостерігається переключення фаз автоколивань (рис. 2. а).

Дані, наведені на рис. 2.б, засвідчують, що при зростанні концентрації обох кислот спостерігається збільшення обраного критерію швидкості окиснення броммалонової кислоти іонами марганцю(III), чим і можна пояснити однаковий хід залежностей параметрів автоколивань на рис. 1. Так, в хлорній кислоті, подібно до сірчаної, збільшення часу накопичення максимальної концентрації бромід-іонів відповідно призводить до збільшення швидкості їх

витрати і тому до зменшення величин періоду автоколивань. Проте слід зауважити, що в сірчаній кислоті в області, де домінують гідросульфатні комплексні сполуки марганцю(III) ( $C_{H_2SO_4} > 1 \text{ моль/л}$ ), швидкість накопичення бромід-іонів буде значно більшою в порівнянні з аналогічною областю для хлорної кислоти.

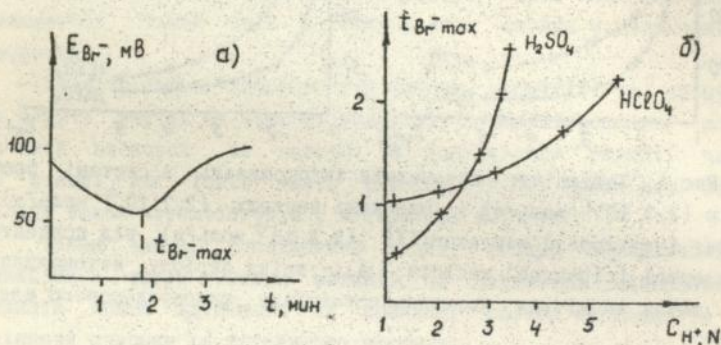


Рис. 2. Зміна потенціалу бромід-селективного електроду в ході реакції відновлення марганцю(III) ( $10^{-3}$  моль/л) броммалоновою кислотою ( $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (а); залежність часу, при якому в ході цієї реакції досягається накопичення максимальної концентрації бромід-іонів, від кислотності середовища (б).

Зазначені особливості зміни параметрів автоколивань при збільшенні концентрації двох неорганічних кислот можна пояснити і порівнянням швидкостей інших двох реакцій, що мають місце на стадії відновлення каталізатора: окиснення іонами марганцю(III) малонової кислоти та бромід-іонів. Так, на відміну від хлорної в сірчаній кислоті процес окиснення в обох реакціях протікає значно повільніше. Це пояснюється знаходженням в координаційній сфері металу такого донорного ліганда як гідросульфат, за рахунок якого і відбувається зниження його редокс-властивостей, а тому і швидкостей самих реакцій.

Таким чином, неоднакова зміна періоду та амплітуди автоколивань реакції Белоусова - Жаботинського за участю іонів марганцю в хлорній та сірчаній кислотах зумовлена здатністю гідросульфат-іонів до координації з іонами металу в ступені окиснення +3.

Вплив 2,2'-дипіридилу та 1,10-фенантроліну на параметри автоколивань реакції Бслоуова - Жаботинського

Визначено,<sup>8,9</sup> що при введенні в розчин, в якому відбувається коливальна реакція за участю іонів марганцю, таких N-гетероциклічних сполук як 2,2'-дипіридил та 1,10-фенантролін, спостерігається не тільки зміна періоду та амплітуди регулярних автоколивань, а й збільшується час існування самої реакції; в деяких випадках може також якісно змінюватись і сам коливальний режим.

Для пояснення названих особливостей необхідно було вивчити можливість утворення іонами металу відповідних комплексів в процесі автоколивальної реакції. На відміну від відповідних комплексів марганцю(II), до цього часу дані про комплексоутворення іонів марганцю(III) з N-гетероциклічними лігандами в літературі були відсутні. Тому нами було вивчено їх взаємодію з 2,2'-дипіридилом та 1,10-фенантроліном у водних розчинах сірчаної кислоти.

Спектрофотометричним методом за збільшенням інтенсивності нової смуги поглинання ( $\nu = 24000 \text{ см}^{-1}$ ) проведено оцінку константи стійкості комплексу, що утворюється при сумірних концентраціях металу і ліганда. Вивчення зміни оптичної густини розчинів в області максимуму цієї смуги поглинання від співвідношення концентрацій ліганда до металу при постійній величині останнього дозволило нам розрахувати константи стійкості комплексів складу 1:1 для розчинів, що містять 1-2,3 моль/л сірчаної кислоти. Величина логарифму константи стійкості комплексу марганцю(III) з 2,2'-дипіридилом становить 8.3, а для відповідного комплексу з 1,10-фенантроліном - 10.4.

Крім цього, нами знайдено, що в присутності таких N-гетероциклічних сполук збільшується швидкість реакції окиснення бромід-аніонів іонами марганцю(III). Виявлений ефект дозволив використати ще один метод для розрахунку констант стійкості - кінетичний, в основу якого було покладено використання залежності величини швидкості вищезазваної реакції від концентрації N-гетероциклічних лігандів. Отримані в цьому разі значення констант стійкості комплексів складу 1:1 співпали з величинами, розрахованими при використанні спектрофотометричного методу.

Стабілізація іонів марганцю(III) стосовно процесу диспропорціонування за рахунок комплексоутворення з N-гетероциклічними лігандами дозволила нам розширити концентраційні межі існування ав-

токоливальної реакції по сірчаній кислоті. Наприклад, використовуючи в реакції Белоусова - Жаботинського дипіридилні та фенантролінові комплекси марганцю, можна отримувати регулярні автоколивання з стабільними характеристиками в розчинах, що близькі до нейтральних ( $0,05$  моль/л  $H_2SO_4$ ).

Кількісні залежності параметрів автоколивальної реакції від складу комплексів, що утворюються в розчині, наведені на рис. 3.

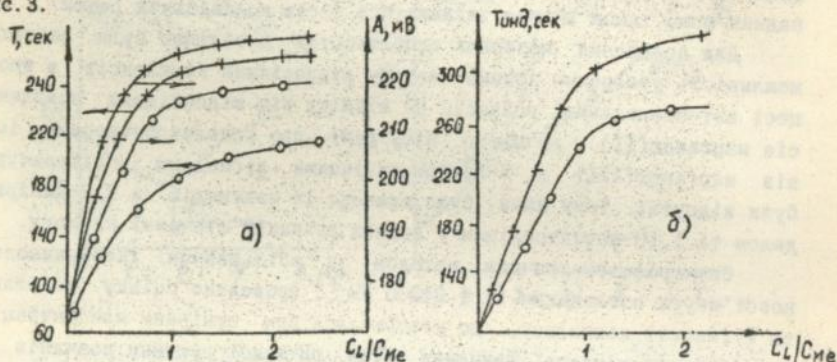


Рис. 3. Залежність параметрів автоколивань реакції Белоусова - Жаботинського: періоду та амплітуди (а); індукційного періоду від складу дипіридилних (о) та фенантролінових (+) комплексів марганцю(II) ( $[KBrO_3]_0 = 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[CH_2(COOH)_2]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[H_2SO_4]_0 = 0,5$  моль/л).

Після аналізу даних, приведених на рис. 3, зроблено наступний висновок. При заміні в координаційному оточенні марганцю однієї молекули води на N-гетероциклічний ліганд спостерігаються найбільш різкі зміни всіх головних параметрів коливальної реакції, після чого під час подальшого комплексоутворення відбувається стабілізація або зменшення їх величин.

Пояснення названих вище закономірностей було отримано після розгляду всіх головних окремих стадій коливального процесу за участю марганцю(II) та марганцю(III).

При вивченні реакції окиснення броматом калію іонів марганцю(II) встановлено, що наявність в реакційному розчині N-гетероциклічної сполуки, змінюючи склад внутрішньої координаційної сфери комплексу марганцю(II), спричиняє зміни в величині індукційного періоду цієї стадії реакції Белоусова - Жаботинського (рис. 4),

а це, в свою чергу, і буде призводити до змін загалом періоду автоколивань.

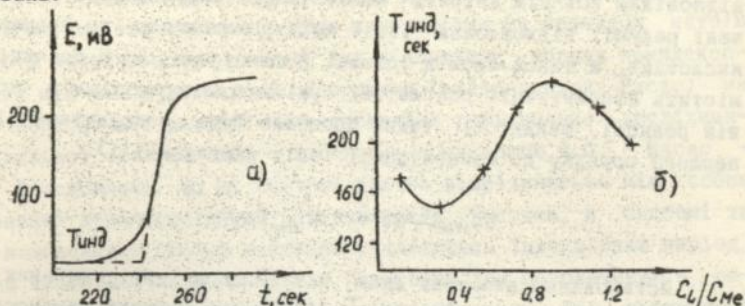


Рис. 4. Зміна величини потенціалу платинового електроду під час перебігу реакції окиснення броматом калію ( $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л) іонів марганцю(III) ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) у присутності 1,10-фенантроліну ( $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в сірчаній кислоті (0,6 моль/л) (а); залежність тривалості індукційного періоду цієї реакції від складу фенантролінових комплексів марганцю(II) (б).

Методами ПМР та електронної спектроскопії доведено, що складний характер залежності індукційного періоду від складу комплексів металу обумовлюється як зменшенням кількості вільних бромід-іонів, що знаходяться в розчині і зв'язуються N-гетероциклічними сполуками в іонні асиціати (рис. 5), так і активацією редокс-перетворень бромоксидних сполук комплексами складу 1:1.

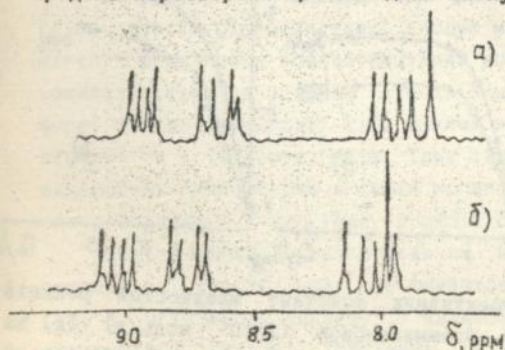


Рис. 5. Спектри ПМР розчинів 1,10-фенантроліну ( $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в дейтерованій сірчаній кислоті (0,5 моль/л) при відсутності (а) та наявності (б) бромід-іонів ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Доведено, що комплексоутворення іонів марганцю(III) з N-гетероциклічними лігандами призводить до значних змін в швидкості окремих стадій його відновлення.

Виходячи з лінійності частини кінетичних кривих  $\lg D-t$ , що відповідає 20%-ній витраті концентрації марганцю(III), були вивчені реакції відновлення іонів металу малоновою та броммаленовою кислотами, а також бромід-іонами. Встановлено, що в розчині, який містить концентрації реагентів, суміжних використаним в коливальній реакції, швидкість таких процесів буде описуватись рівнянням першого порядку по концентрації іонів марганцю(III).

$$dC_{Mn^{3+}}/dt = -k_{эфф} C_{Mn^{3+}}$$

Встановлено взаємозв'язок між складом дипіридилних та фенантролінових комплексів марганцю(III) та змінами швидкостей реакцій, що протікають на стадії їх відновлення. Порівняльна характеристика залежностей ефективних констант швидкостей окиснення маленової та броммаленової кислот, а також бромід-іонів (рис. 6) від складу координаційних сполук засвідчила, що саме найбільші зміни в швидкості цих процесів, як і у випадку змін параметрів автоколивань, відбуваються при наявності в реакційному середовищі комплексів складу 1:1. У той же час, основний внесок у зміну загальної швидкості стадії відновлення привносить реакція окиснення бромід-іонів, що зрештою і відповідає за зміну величин таких параметрів автоколивальної реакції, як амплітуда, період та індукційний період.

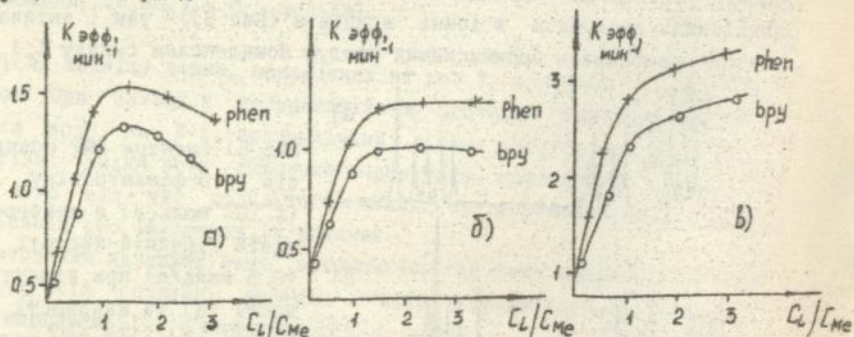


Рис. 6. Залежність ефективних констант швидкостей реакцій відновлення марганцю(III) броммаленовою ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (а) та маленовою ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (б) кислотами, а також бромід-іонами ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (в) від складу його дипіридилних (о) та фенантролінових (+) комплексів в 2,3 моль/л  $H_2SO_4$ .

Вперше вивчено коливальну хімічну реакцію Белоусова - Жаботинського за участю комплексних сполук марганцю з ацетилацетоном. Встановлено, що взаємодія між цими комплексами та броматом натрію протікає в коливальному режимі. Для з'ясування впливу комплексоутворення між іоном металу та субстратом (ацетилацетон, Насас) на перебіг періодичної реакції нами проведено порівняльне дослідження коливальної системи  $\text{BrO}_3^- - \text{Mn}(\text{acac})_3$  з системою  $\text{BrO}_3^- - \text{Насас} - \text{Mn}^{2+}$ . Встановлено, що ці системи значно відрізняються між собою за головними характеристиками автоколивань. Зокрема, в системі за участю комплексних сполук марганцю з'являється індукційний період, величина якого пов'язана з часом, потрібним для накопичення в реакційному розчині необхідної кількості субстрату. При цьому весь час існування коливальної реакції значно збільшується, а самі автоколивання набувають стабільного та регулярного характеру.

Характерною рисою автоколивальної системи за участю акваіонів марганцю та ацетилацетону є наявність складних режимів, зокрема, подвійних концентраційних коливань. Встановлено, що появу вторинних піків у такій системі обумовлює перебіг окиснювально-відновних процесів без участі в них іонів металу, як-то, відновленням бромату ацетилацетоном або його продуктами перетворення.

#### Сполуки марганцю в коливальній хімічній реакції Бриггса - Раушера

Із результатів дослідження реакції Белоусова - Жаботинського за участю різноманітних сполук марганцю встановлено, що реалізація регулярних концентраційних коливань в замкнутому реакторі можлива тільки за рахунок стабілізації іонів металу в окисненій формі завдяки взаємодії їх з такими хелатними лігандами як 2,2'-дипіридил та 1,10-фенантролін. Тому саме такі сполуки марганцю були використані нами вперше в іншій коливальній системі на основі пероксид-йодатного осцилятора, реакції Бриггса - Раушера.

Порівняльний аналіз величин параметрів автоколивань даної реакції за участю аква- та фенантролінових комплексів довів, що саме в останньому випадку з'являється можливість розширити концентраційні границі існування реакції по сірчаній кислоті (від 0,03 моль/л до 2,8 моль/л), збільшити час перебігу коливальної реакції від кількох хвилин до кількох годин, а також отримувати стабільні регулярні автоколивання на відміну від систем з аква-

іонами. Вплив складу координаційних сполук марганцю на амплітуду та період автоколивань відображено на рис. 7.

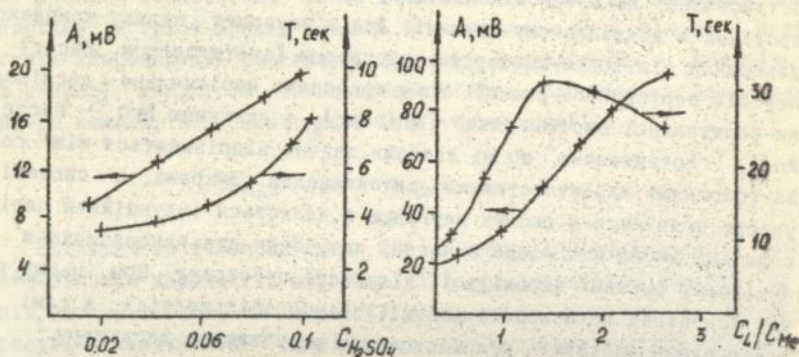


Рис. 7. Залежність зміни величин періоду та амплітуди автоколивань реакції Бриггса - Раушера за участю аква-іонів марганцю від концентрації сірчаної кислоти (а) та складу фенантролінових комплексів (б) ( $[KJO_3]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[H_2O_2]_0 = 1,03$  моль/л;  $[CH_2(COON)_2] = 3 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[H_2SO_4]_0 = 0,03$  моль/л;  $[Mn(II)] = 0,01$  моль/л).

#### Сполуки хрому в коливальній хімічній реакції Белоусова - Жаботинського

Координаційну сполуку хрому з 2,2'-дипіридиллом, що виявляє каталітичну активність в реакції Белоусова - Жаботинського, було отримано шляхом розчинення металу в сірчаній кислоті при наявності ліганду в струмі аргону. За умови зберігання цього розчину в інертній атмосфері, його каталітична активність у коливальній реакції проявляється на протязі півроку. Приблизну незмінність фізико-хімічних характеристик розчину контролювали спектрофотометрично та цериметричним титруванням.

Автоколивальна реакція за участю сполуки хрому характеризується незмінністю основних параметрів і, в залежності від концентраційних умов може існувати на протязі 4-6 годин. Таку реакцію охарактеризовано кількісно: визначена область її існування в координатах концентрацій бромату та малонової кислоти; встановлені концентраційні границі каталізатора та сірчаної кислоти; на протязі реакції синхронно ресстрували зміни величин потенціалів

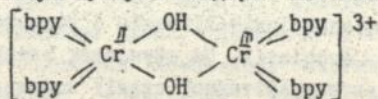
платинового, бромід- та скловуглецевого електродів; встановлено залежності параметрів автоколивань від сумарної концентрації металу.

При з'ясуванні природи каталітично активних часток хрому встановлено, що в робочому розчині 45% хрому існує в ступені окиснення +3.

На основі даних, отриманих за допомогою цериметричного титрування, електронної та ЕПР-спектроскопії, мас-спектрометрії в варіанті БША (див. таблицю), було засвідчено, що каталізатором

Мас-спектри		БША	досліджуваного		розчину
м / z <sup>+</sup> :	Віднесення	::	м / z <sup>+</sup> :	Віднесення	
225	Cr <sup>III</sup> bpyOH <sup>+</sup>	::	461	Cr <sup>III</sup> bpy (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sup>+</sup>	
305	Cr <sup>III</sup> bpy(HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <sup>+</sup>	::	607	Cr <sub>2</sub> bpy <sub>2</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	
397	Cr <sup>III</sup> bpy(HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )Gl <sup>+</sup>	::	780	Cr <sub>2</sub> bpy <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	

коливальної реакції Белоусова - Жаботинського за участю координаційних сполук хрому є біядерний комплекс складу



в якому обидва іони хрому знаходяться в різних ступенях окиснення і, ймовірно, з'єднані між собою гідроксильними містками. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено значення формального окиснювально-відновного потенціалу для даної сполуки, що дорівнює +0,72 В.

#### ВИСНОВКИ

1. Показано, що для коливальної хімічної реакції Белоусова-Жаботинського за участю іонів марганцю(II, III) вплив природи та концентрації неорганічної кислоти, присутньої в розчині, на параметри автоколивань обумовлено здатністю її аніонів до координації з іонами металу у ступені окиснення +3.
2. Спектрофотометричним та кінетичним методами визначено константи стійкості комплексів марганцю(III) з 2,2'-ди-

пiридилом та 1,10-фенантролином складу 1:1 в розчинах сiрчаної кислоти.

3. Встановлено, що комплексоутворення iонiв марганцю з N-гетероциклiчними лiгандами (bpy, phen) призводить до значного збiльшення часу перебiгу реакцiї Белоусова - Жаботинського i дозволяє отримувати регулярнi концентрацiйнi автоколивання в областi вiдносно низької кислотности (концентрацiя кислоти до 0,05 моль/л).
4. При вивченнi взаємодiї дiпiридилних та фенантролинових комплексних сполук марганцю(II) та марганцю(III) з компонентами коливальної реакцiї Белоусова - Жаботинського знайдено, що вплив складу внутрiшньої сфери комплексiв на параметри регулярних автоколивань, загалом, обумовлено змiнами в швидкостi перебiгу реакцiї окиснення субстрату та бромiд-iонiв, проте основний внесок припадає на стадiв за участi бромiд-iонiв. З'ясовано, що найбiльша швидкiсть спостерiгається для процесiв за участi сполук марганцю складу 1:1.
5. Знайдено, що в процесi коливальної реакцiї Белоусова - Жаботинського вiдбувається приєднання бромiд-iонiв до некоординованих N-гетероциклiчних лiгандiв з утворенням сполук, по типу iонних асоцiатiв. Це обумовлює зменшення iндукцiйного перiоду автокаталiтичної стадiї коливальної реакцiї.
6. На основi вивчення взаємодiї ацетилацетонатних комплексiв марганцю з броматом калiю показано, що комплексоутворення iонiв металу з ацетилацетоном спричиняє збiльшення часу перебiгу реакцiї та стабiлiзацiю автоколивального режиму. Перiодичну появу вторинних пiкiв в автоколивальнiй реакцiї мiж ацетилацетоном та броматом калiю за участi аква-iонiв марганцю обумовлено редокс-процесами мiж окисником та продуктами перетворення субстрату.
7. На основi даних цериметричного титрування, електронної та ЕПР-спектроскопiї, мас-спектрометрiї у варiантi БША встановлено, що каталiтично активними в реакцiї Белоусова - Жаботинського за участi дiпiридилних сполук хрому є бiядерний комплекс складу  $[(bpy)_2Cr(II)(OH)_2Cr(III)(bpy)]^{3+}$ , в якому iони металу знаходяться в рiзних ступенях окиснення.

Розроблено метод одержання такого каталізатора.

8. На прикладі системи Бриггса - Раушера показано, що використання в такій реакції каталізатора на основі координаційних сполук марганцю з 2,2'-дипіридилем та 1,10-фенантроліном призводить до одержання регулярних автоколивань з необхідними параметрами, що існують на протязі кількох годин.

#### Публікації по темі дисертації

1. Тихонова Л.П., Иващенко Т.С. Параметры колебательной реакции бромат-малоновая кислота-марганец(II,III) и состояние катализатора.- Теорет. и эксперим. химия.- 1983.-19,№6. - С.693-698.

2. Тихонова Л.П., Иващенко Т.С. О двойных колебаниях в реакции бромат-марганец(II,III)-ацетилацетон.- Теорет. и эксперим. химия.- 1984.- 20,№1. - С.123-126.

3. Тихонова Л.П., Иващенко Т.С. Комплексообразование марганца(III) с 1,10-фенантролином в сернокислых растворах.- Укр. хим. журн.- 1990.-56,№10.- С.1011-1015.

4. Тихонова Л.П., Иващенко Т.С. Исследование реакции окисления броматом комплексов марганца(II) с 1,10-фенантролином.- Теорет. и эксперим. химия.- 1991.- 27,№.9.- С.2268 - 2274.

5. Тихонова Л.П., Иващенко Т.С. Влияние комплексообразования марганца(III) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином на параметры колебательной химической реакции Белоусова - Жаботинского.- Укр. хим. журн.- 1991.-57,№.11.-С.1016 - 1022.

6. Тихонова Л.П., Коваленко А.С., Лабунская И.Ф., Иващенко Т.С. Исследование колебательной реакции Бриггса - Раушера в распределенной среде.- Теорет. и эксперим. химия.- 1991.- 27,№.6.- С.737-741.

7. Тихонова Л.П., Иващенко Т.С., Стрижак П.Е. Строение соединений хрома с 2,2'-дипиридилем, участвующих в колебательной химической реакции типа Белоусова - Жаботинского.- Теорет. и эксперим. химия.- 1992.- 28,№3.- С.266-269.

8. Тихонова Л.П., Иващенко Т.С. Состояние ионов марганца(III) в водных растворах и параметры колебательных химических реакций с их участием.- В кн.: XI Украин. респ. конф. по не-

орг. химии. - Тез. докл., Ужгород. - 1986. - С. 198.

9. Иващенко Т.С., Тихонова Л.П. Полипиридильные комплексы марганца и хрома в колебательных химических реакциях Белоусова - Жаботинского. - В кн.: Всесоюз. конф. "Автоколебания в конденсированной фазе". - Тез. докл., Уфа. - 1989. - С. 4

10. Tikhonova L.P., Ivashchenko T.S. Effect of complex formation of manganese(II) and manganese(III) with N-heterocyclic ligands on the catalytic action of there ions in the Belousov-Zhabotinsky oscilating chemical reaction. - Thes. in Pros. XXVIII I.C.C.C., Gera. - 1990. - 2. - P. 118.

11. Тихонова Л.П., Иващенко Т.С. Влияние комплексообразования Mn(II) и Mn(III) с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом на каталитическое действие этих ионов в колебательной химической реакции Белоусова - Жаботинского. - В кн.: XVII Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплекс. соед. Тез. докл., Минск. - 1990. - С. 294.

12. Стрижак П.Е., Иващенко Т.С. Влияние координации 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина ионами хрома(II, III), марганца(II, III), и железа(II, III) на бифуркации хаотических автоколебательных режимов в реакции Белоусова - Жаботинского. - В кн.: XIII Украин. конф. по неорг. химии. - Тез. докл., Ужгород. - 1992. - С. 179.

*Іванчук*

В ім. В. Стефаники  
АН України

Підписано до друку 20.04.93. Формат 60x84 1/16. Папір офсет.  
Офсетний друк. Ум.друк.арк. 0,93. Ум.фарб-відб. 1,16. Тираж 70 прим.  
Зам. 914в.

ВНШ корпорації УкрНТІ, 252171, Київ, вул. Горького, 180.

465068

AB 27.366