

Каталазные, пероксидазные и оксидазные свойства координационных соединений марганца

А.Я.Сычев, В.Г.Исак

Молдавский государственный университет

277009 Молдова, Кишинев, ул. Матеевича, 60, факс (042-2)24-06-65

Обобщен экспериментальный материал и изложены современные представления об окислительно-восстановительном катализе координационными соединениями марганца(II) реакций распада H_2O_2 и окисления органических веществ пероксидом водорода и молекулярным кислородом.

Библиография – 170 ссылок.

Оглавление

I. Введение	303
II. Каталазные свойства. Механизмы каталитического разложения H_2O_2	303
III. Пероксидазные свойства. Окисление органических субстратов	306
IV. Оксидазные свойства	308
V. Соединения марганца как катализаторы процессов в окружающей среде	310
VI. Заключение	311

I. Введение

Известно, что координационные соединения переходных металлов обеспечивают возможность проведения многих промышленно важных технологических процессов в более мягких условиях, чем традиционные гетерогенные катализаторы, причем порой со значительно большей активностью и селективностью. Координационным соединениям переходных металлов отводят роль активного центра и в ферментоподобных (аналоговых) системах, предназначенных для реализации определенных каталитических процессов в гомогенных средах. Исследование окислительно-восстановительного катализа соединениями переходных металлов внесло определенный вклад в развитие теории гомогенного катализа. Гомогенный катализ координационными соединениями в жидкой фазе – быстро развивающаяся область физической химии.

Интерес к изучению каталазных, пероксидазных и оксидазных свойств координационных соединений марганца вызван присутствием последнего в активных центрах марганецсодержащих каталаз,^{1,2} а также открытием роли марганца в процессе окисления H_2O_2 до O_2 (в фотосистеме II фотосинтеза),¹⁻⁵ в реакции дисмутации супероксидного радикала в живой клетке,^{6,7} каталитических окислительно-восстановительных превращениях органических веществ в цикле трикарбоновых кислот (цикл Кребса)⁸ и уникальной способностью иона марганца относительно легко изменять степень окисления от +2 до +7.

Координационные соединения марганца с азот-, кислород- и азоткислородсодержащими лигандами, в отличие от аква-ионов, являются эффективными катализаторами разложения пероксида водорода, жидкофазного окисления различных органических соединений молекулярным кислородом (на основе комплексов марганца получены синтетические переносчики молекулярного кислорода), а также окисления субстратов периодатом и другими окислителями. Имеется много данных о реакционной способности комплексов марганца в таких реакциях и о механизмах их каталитического действия.^{9,10}

Все работы, посвященные каталитическому распаду пероксида водорода и окислению субстратов в присутствии соединений марганца, можно разделить на две большие группы: исследования, носящие феноменологический характер,¹¹⁻²⁶ и работы, в которых приведены детальные кинетические закономерности процессов под действием катализаторов, установлен механизм и представлена схема соответствующего процесса.^{9,10,27-60}

Особый интерес с практической точки зрения представляют работы, в которых установлена высокая пероксидазная и оксидазная активность комплексов марганца.¹⁰ Такие комплексы могут быть использованы для разработки новых высокочувствительных и селективных кинетических методов определения микрочисел Mn^{2+} , а также для получения новых соединений. Поскольку комплексы марганца являются эффективными катализаторами окисления (разрушения) пероксидом водорода и кислородом органических соединений, особый интерес представляет исследование возможности применения таких систем для очистки сточных вод (в частности, красильных производств).

II. Каталазные свойства. Механизмы каталитического разложения H_2O_2

Многие соединения переходных металлов, в том числе ряд координационных соединений марганца, проявляют

А.Я.Сычев. Доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Молдавского государственного университета.

В.Г.Исак. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, декан химического факультета Молдавского государственного университета.

Дата поступления 11 ноября 1992г.

каталазную активность.^{11–60} В некоторых работах лишь констатируется наличие каталазной активности у определенных комплексов марганца,^{11–26} в других проводится сопоставительный анализ их активности, в третьих предпринимаются попытки выяснить механизм распада пероксида водорода комплексами марганца(II). Наряду с этим за последние 20 лет выполнен ряд оригинальных работ,^{10, 31–60} в которых на основе системных исследований установлены кинетические закономерности реализации процесса, состав и устойчивость каталитически активного комплекса и обоснованы схемы механизма каталитического разложения пероксида водорода.[†] К настоящему времени установлено, что каталазная активность обладают координационные соединения марганца(II) с триэтилентетраминами (Trien),^{11, 26, 38} диэтилентриамином (Dien),^{39, 42} тетраэтиленпентамином,¹³ α, α'-дипиридиллом (Dipy),¹¹ о-фенантролином (Phen),^{1, 48, 51} 2, 2', 2''-трипиридиллом,¹¹ 2- и 3-аминопиридином,¹¹ 2, 9-диметил- и 4, 7-дифенил-1, 10-фенантролинами,¹² диэтанолламином,^{11, 36, 40} N, N', N''-триметилдиэтилентриаминами,¹⁴ ацетилацетоном (Acac),^{31, 32} бикарбонат-ионом,^{29, 33} гистидином (His),^{28, 52} глицином (Gly),^{43–45} сорбитом,¹⁰ сахарозой,¹⁰ 8-оксихинолином,^{23, 55} с рядом α-аминокислот (Am)^{46, 47} и некоторыми другими веществами.^{58–60}

Указанные соединения могут рассматриваться как функциональные модели каталазы (поскольку, как и фермент каталаза, они катализируют распад H₂O₂ до O₂ и H₂O). Поэтому принято считать, что они обладают каталазной активностью.

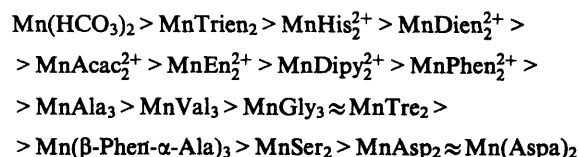
Известно, что в системе Mn(II)–Phen–H₂O₂ каталазная активность определяется^{48, 49} комплексом Mn(Phen)₂²⁺, а в системе Mn(II)–HCO₃[–]–H₂O₂ – комплексом¹⁰ Mn(HCO₃)₂. В системе Mn(II)–En–H₂O₂ (где En – этилендиамин) разложение H₂O₂ катализирует комплекс MnEn₂²⁺ (см.^{36, 40}), в системе Mn(II)–Dipy–H₂O₂ – комплекс Mn(Dipy)₂²⁺, а в системах Mn(II)–Trien–H₂O₂, Mn(II)–ТЭА–H₂O₂ (см.^{27, 38}) – соответственно комплексы MnTrien²⁺ и MnТЭА₂²⁺ (где ТЭА – триэтанолламин).⁵⁴ Такими же свойствами обладают Mn(Am)₂ и Mn(Am)₃ в соответствующих системах, включающих бидентатные и тридентатные аминокислоты и H₂O₂ (см.^{46, 47}), а также MnDien₂²⁺ (см.^{35, 42}), биядерные комплексы Mn₂His₃ (см.⁵²) и MnAcac₂ (см.^{31, 32}).

Комплексы такого же состава проявляют, как правило, и высокую пероксидазную активность. Это подтверждают результаты исследований процессов окисления различных органических соединений в системах Mn(II)–лиганд–H₂O₂–S (где S – субстрат). В качестве лигандов используют бикарбонат-ион,^{68–70} триэтилентетрамин,^{71–74} этилендиамин,⁷² диэтилентриамин,^{75, 76} ацетилацетон,^{77, 78} о-фенантролин,^{79–81} α, α'-дипиридил^{50, 78–81} и глицин.⁸² Субстратами служат необразующие комплексы (или образующие слабые комплексы) с Mn²⁺ – индигомоносульфонат, индигокармин, индиготетрасульфат, мурексид и кармин, а также обладающие хелатообразующей способностью люмомагнезон, люмогаллион, ализарин С, тайрон и пирокатехин.

Ряд комплексов марганца проявляет и оксидазную активность. Каталитическое окисление органических веществ молекулярным кислородом осуществляют, как правило, в неводных средах. Катализаторами таких процессов служат

стеарат марганца, ряд комплексов марганца:^{83–86} порфириновые,^{87–90} фталоцианатные,^{91, 92} каприлатные,⁹³ карбоксилатные,⁹³ нафтенатные,⁹⁴ трипропилфосфатные⁹⁴ и др.^{95–97} Наиболее подробно изучено окисление в присутствии стеарата марганца MnSt₂.

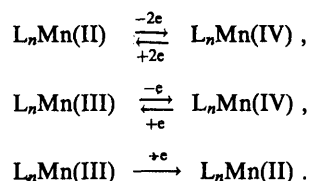
На основании литературных данных комплексы Mn(II) по каталазной активности можно расположить в ряд



(где Ala – аланин, Val – валин, Tre – треонин, Str – серин, Asp – аспарагин, Aspa – аспарагиновая кислота).

Наивысшей каталазной активностью обладают бикарбонатные комплексы марганца(II), которые по активности в реакциях разложения пероксида водорода всего лишь на порядок уступают комплексу Fe(III) с триэтилентетрамином – самому эффективному катализатору распада пероксида водорода среди низкомолекулярных соединений.[‡]

Каталитически активными в реакции распада пероксида водорода и окисления субстратов являются комплексы марганца с азот-, кислород- и азоткислородсодержащими лигандами. Катализируют отмеченные процессы, как правило, координационно ненасыщенные комплексы, однако, каталитическую активность проявляют в некоторых случаях и координационно насыщенные комплексы, а также ряд биядерных соединений. В ходе процесса могут иметь место следующие окислительно-восстановительные превращения:



В зависимости от того, какие из окислительно-восстановительных реакций реализуются при разложении пероксида водорода конкретными координационными соединениями марганца(II), процесс протекает по ион-радикальному (радикально-цепному или циклическому) или ион-молекулярному механизму.

Ион-радикальный (радикально-цепной) механизм разложения пероксида водорода реализуется в следующих системах: Mn(II)–HCO₃[–]–H₂O₂, Mn(II)–Trien–H₂O₂, Mn(II)–His–H₂O₂–H₃BO₃, Mn(II)–Phen–H₂O₂ и Mn(II)–Dipy–H₂O₂ (см.^{28, 31, 33, 37, 38, 50, 51}). Кинетические закономерности и механизмы разложения пероксида водорода комплексами Mn(II) с HCO₃[–] и Trien рассмотрены в работах.^{33, 37, 38, 52} Каталазная активность этих систем обусловлена соответственно комплексами Mn(HCO₃)₂ и MnTrien₂.

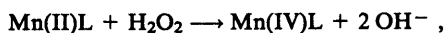
Осуществление процесса по радикальному механизму подтверждается данными по ингибирующему действию на каталазный процесс специфических акцепторов радикалов ОН и O₂ (см.^{27, 30, 37, 38}), и тем фактом, что скорость продолжения цепи (скорость газовой выделенности) W₀, значительно превышает скорость иницирования W_i (для системы Mn(II)–HCO₃[–]–H₂O₂ отношение таких скоростей ~10³ (см.³⁰)). Это установлено^{37, 38} с помощью введения в реакционную среду до начала процесса индикатора на ОН – паранитрозодиметиланилина и акцептора O₂[–] – тетранитрометана. В обеих системах при иницировании процесса генерируются радикалы O₂[–], а образование ОН происходит

† Результаты изучения каталитических свойств акваионов марганца позволяют сделать однозначный вывод: аква-ионы Mn²⁺ не обладают каталазной, пероксидазной и оксидазной активностью.¹⁰ В то же время они проявляют определенную каталитическую активность в реакциях окисления некоторых субстратов периодатом.⁵⁰ Акваионы Mn³⁺ катализируют процессы распада H₂O₂ (см.^{61, 62}) и окисления органических субстратов молекулярным кислородом,^{63–67} однако, предложенные механизмы этих процессов^{61–67} нельзя считать даже качественно обоснованными

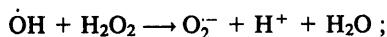
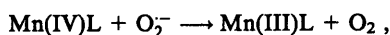
‡ В литературе комплекс Fe³⁺–Trien получил название «неорганическая каталаза».⁹⁸

на следующих стадиях. Данные спектрофотометрического детектирования комплексов марганца(III) свидетельствуют о генерации в системе и комплексов марганца(IV).^{10, 37, 38, 99} Эти результаты послужили основой для представления схемы радикально-цепного механизма разложения пероксида водорода комплексами $Mn(HCO_3)_2$ и $MnTrien^{2+}$ в виде¹⁰

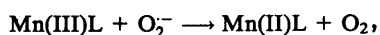
иницирование



продолжение цепи

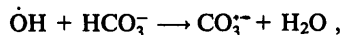


обрыв цепи



$L = 2 HCO_3^-$ или $Trien$.

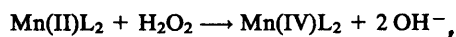
Сопоставление констант скоростей и соответствующих концентраций в растворе показало,^{33, 37} что в системе $Mn(II) - HCO_3^- - H_2O_2$ реализуются также стадии



Данные реакции обеспечивают дополнительное генерирование радикалов O_2^- в процессе продолжения цепи. Это способствует эффективному распаду пероксида водорода в присутствии комплексов $Mn(HCO_3)_2$. Разложение пероксида водорода в системе $Mn(II) - HCO_3^- - H_2O_2$ по такому механизму подтверждается и результатами других работ.^{100, 101}

Аналогичный механизм реализуется при разложении пероксида водорода в системе $Mn(II) - His - H_2O_2$ в боратных буферных растворах.^{31, 102}

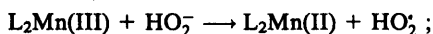
Несколько иной механизм наблюдается в системах $Mn(II) - Phen(Dipy) - H_2O_2$. Как отмечено выше, катализаторами служат комплексы $MnPhen_2^{2+}$ и $MnDipy_2^{2+}$ (см.⁴⁸⁻⁵¹). На каталитический процесс в данных системах влияют такие ингибиторы, как специфические акцепторы радикалов \dot{OH} (в частности, *n*-нитрозодиметиланилин).⁵⁰ В то же время процесс газовой выделенной эффективно ингибируется аскорбиновой кислотой, гидрохиноном, *n*-бензохиноном, тетранитрометаном.^{50, 51} О радикально-цепном характере механизма свидетельствует тот факт, что в этом случае $W_{O_2}/W_i \sim 10^3$ (см.⁵⁰). В данных системах не генерируются радикалы \dot{OH} , поэтому можно обосновать реализацию стадии двухэлектронного переноса^{50, 51}



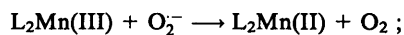
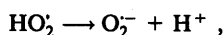
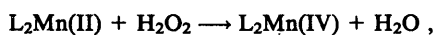
$L = Phen, Dipy$.

Взаимодействие соединений $Mn(IV)$ с пероксидом водорода включает последовательные акты одноэлектронных переносов с генерированием в реакционную среду O_2^- (что доказано методом ингибиторов⁵⁰). Полная схема механизма процесса в системах $Mn(II) - Phen(Dipy) - H_2O_2$ в стационарных условиях следующая:⁵⁰

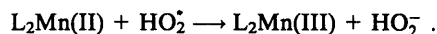
иницирование



продолжение цепи

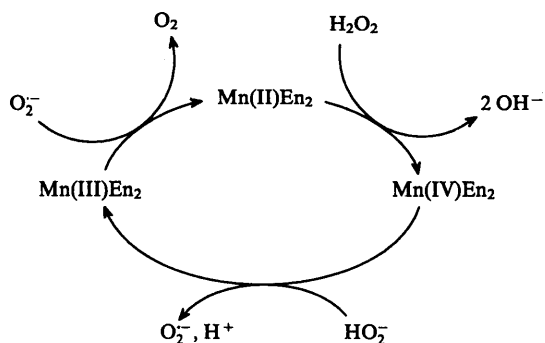


обрыв цепи



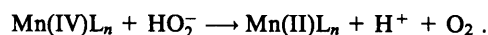
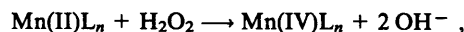
Таким образом, характерными признаками радикально-цепного механизма разложения пероксида водорода комплексами марганца являются: генерирование в реакционном объеме радикалов O_2^- и \dot{OH} (или только O_2^-); образование в ходе каталитического процесса соединений $Mn(IV)$ и $Mn(III)$; значительно большая скорость продолжения цепи по сравнению со скоростью иницирования.

Образование радикалов O_2^- обнаружено и в системах $Mn(II) - En - H_2O_2$, $Mn(II) - His - H_2O_2$, однако в этом случае отличительной особенностью процесса является равенство скоростей газовой выделенной и иницирования. Это дало основание классифицировать данный механизм как ион-радикальный циклический. Его схема на примере катализа комплексами $MnEn_2^{2+}$ имеет следующий вид:^{36, 52, 53, 72}



В системе $Mn(II) - \text{этилендиаминтетраметилфосфат} - H_2O_2$ также реализуется⁵⁸ ион-радикальный циклический механизм. В системе $Mn(II) - His - H_2O_2$ реакция протекает по ион-радикальному механизму с участием биядерных комплексов типа $His - Mn(II) - His - Mn(II) - His$ (образование последнего доказано методом ЭПР).^{10, 52, 60}

Ион-молекулярный механизм отличается от рассмотренного выше в первую очередь тем, что в реакционном объеме не образуются свободные радикалы. Отсутствие торможения каталитического процесса специфическими акцепторами радикалов \dot{OH} и O_2^- (в концентрациях, при которых они могут конкурировать с другими реагентами за свободные радикалы) позволяет предположить, что в системе реализуется ион-молекулярный механизм распада пероксида водорода. В таких случаях реакция может протекать с образованием моно- или дипероксосоединений и окислительно-восстановительными процессами внутри комплексного катализатора.⁹ Если такие соединения не образуются, механизм включает стадии двухэлектронных переносов от комплексного катализатора к пероксиду водорода и наоборот. Это наглядно иллюстрирует следующая обобщенная схема:

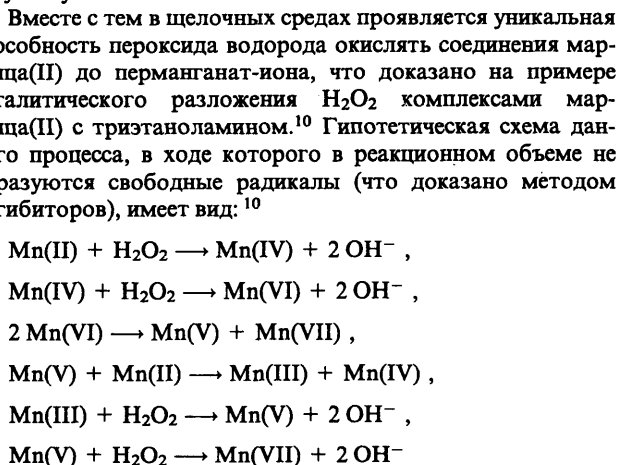


По такой схеме происходит разложение пероксида водорода в системах $Mn(II) - Dien - H_2O_2$ (см.^{39, 42}), $Mn(II) - \text{сорбитол} - H_2O_2$ (см.¹⁰), $Mn(II) - \text{сахароза} - H_2O_2$ (см.¹⁰), $Mn(II) - Gly - H_2O_2$ (см.⁴³⁻⁴⁵), $Mn(II) - Ala - H_2O_2$ (см.⁴⁶), $Mn(II) - Val(Ser, Tre, Asp) - H_2O_2$ (см.^{46, 47}). Если в приведенной схеме механизма лимитирующей стадией является вторая, то можно записать для системы $Mn(II) - Dien - H_2O_2$

$$W = \frac{k_2 K_{H_2O_2} [MnDien_2] [H_2O_2]}{[H^+]} .$$

Данное выражение совпадает с установленным экспериментально, что подтверждает реальность предложенной схемы. Аналогичным образом доказан ион-молекулярный механизм катализа комплексами Mn(II) с сорбитом, сахарозой и рядом аминокислот.^{10, 43–47} Фактически такой же механизм реализуется и в системе Mn(II)–Асас–H₂O₂.^{31, 32} По ион-молекулярному механизму происходит и разложение пероксида водорода соединениями трехвалентного марганца в системе Mn(III)–5,10,15,20-тетракис(2,6-диметил-3-сульфонатофенил)порфиринат – H₂O₂.⁵⁹

Таким образом можно заключить, что пероксид водорода в нейтральных (а в ряде случаев и в слабощелочных) средах способен по двухэлектронной схеме окислить соединения Mn(II) до перманганат-иона, что доказано на примере каталитического разложения H₂O₂ комплексами марганца(II) с триэтанололами.¹⁰ Гипотетическая схема данного процесса, в ходе которого в реакционном объеме не образуются свободные радикалы (что доказано методом ингибиторов), имеет вид:¹⁰



(под Mn(II)–Mn(V) подразумеваются соответствующие комплексы, Mn(VI) и Mn(VII) в щелочных средах образуют ионы MnO₄²⁻ и MnO₄⁻).

Так как в рассмотренных системах типа Mn(II)–лиганд–H₂O₂ генерируются частицы (соединения) Mn(III), Mn(IV), а также OH и O₂⁻, можно ожидать, что они должны обеспечивать эффективное окисление органических соединений.

III. Пероксидазные свойства. Окисление органических субстратов

Высокая реакционная способность ряда координационных соединений марганца в реакциях каталитического разложения пероксида водорода стимулировала проведение исследований по использованию систем Mn(II)–лиганд–H₂O₂ для окисления субстратов, а также по применению комплексов марганца в качестве катализаторов окисления органических соединений молекулярным кислородом и периодатом. Целью таких исследований стал поиск новых катализаторов пероксидазного окисления субстратов, установление механизма каталитического действия координационных соединений марганца и роли при этом лигандного окружения центрального иона металла, природы окисляемого субстрата, условий проведения экспериментов (аэробные, анаэробные), взаимосвязи между каталазными и пероксидазными свойствами комплексов марганца и разработка на этой основе новых способов получения практически важных органических веществ, новых каталитических методов анализа, а также выявление общих закономерностей каталитического окисления органических субстратов.

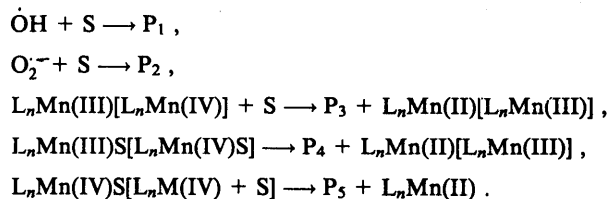
К настоящему времени детально исследованы кинетические закономерности и механизмы пероксидазного действия координационных соединений марганца с различными лигандами, в том числе кислородсодержащими (монодентатным бикарбонат-ионом,^{68–70} бидентатным ацетилацетоном,^{71, 78} тридентатным триэтанололами¹⁰), азотсодержащими (бидентатным этилендиамином,⁷² фенантролином,⁵⁰ дипиридилом,⁵⁰ тридентатным диэтилентриамином,^{75, 76} тетрадентатным триэтилтетраамином^{71, 72, 74}), а также азоткислородсодержащими (тридентатным гистидином) в реакциях окисления органических субстратов, как обладающих слабой способностью образовывать комплексы с Mn²⁺ (индигомоносульфонат, индигокармин, индиго-тетрасульфат, мурексид и кармин, проциан голубой, прямой бордо 150, дисперсный фиолетовый К), так и образующих с Mn²⁺ довольно прочные комплексы (люмомагnezон, люмогаллион, ализарин, ализарин С, тайрон, пирокатехин). Аналогично происходит окисление в аэробных условиях спиртов (одноатомных – метанола, этанола, изопропанола; двухатомных – этиленгликоля; многоатомных – глицерина). В системах типа Mn(II)–лиганд–H₂O₂–субстрат координационные соединения марганца катализируют окисление субстратов, поэтому их можно рассматривать как функциональные модели пероксидазы.[†]

Среди реакций, в которых в качестве окислителя применяют молекулярный кислород, наиболее подробно исследованы процессы окисления пентадеканола-8 и гексадеканола, катализируемые стеаратом марганца.^{83–86} Подробно изучены также системы, включающие порфириновые комплексы, борогидрид натрия, олефины или другие органические соединения,^{87–92} и катализируемые координационными соединениями марганца(II) с шиффовыми основаниями реакции окисления α-аминокислот и α-кетокислот и других соединений.^{94–97}

Проведенный выше анализ механизмов, реализующихся в системах Mn(II)–лиганд–H₂O₂, свидетельствует о том, что в процессе разложения пероксида водорода комплексами марганца в реакционной среде генерируются промежуточные частицы (соединения) OH, O₂⁻, L_nMn(IV), L_nMn(III), обладающие высокой окислительной способностью. Окислительно-восстановительные потенциалы соответствующих пар составляют

Пара	φ, В	Ссылка
Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	1.63	103
Mn ³⁺ /Mn ²⁺	1.51	9
Mn ⁴⁺ /Mn ²⁺	1.57	103
OH/H ₂ O	2.83	104
O ₂ ⁻ /O ₂	-0.16	104

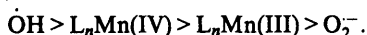
Следовательно, при дополнительном введении в такие системы субстрата (S) последний может окисляться именно этими частицами. Механизм окисления включает такие стадии



† Фермент пероксидаза – эффективный катализатор распада H₂O₂ и окисления субстратов, осуществляемого за счет образующихся при разложении пероксида промежуточных соединений. Поэтому принято считать, что указанные соединения марганца обладают пероксидазной активностью

Субстрат может окисляться активными частицами (соединениями) в реакционном объеме (вне первой сферы комплексного катализатора). В таком случае механизм квалифицируют как внешнесферный.^{10, 37, 68, 70, 105} Если S окисляется ионами марганца в высоких степенях окисления внутри координационной сферы комплексного катализатора, реализуется внутрисферный механизм.^{10, 37, 68, 70, 106}

Внешнесферный механизм. В системах, в которых реализуется радикально-цепное разложение пероксида водорода с генерированием радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$, эффективно окисляются различные органические красители.^{37, 68, 71, 72, 74, 82, 105} Результаты изучения кинетических закономерностей окисления субстратов, обладающих слабой комплексообразующей способностью (органических красителей, спиртов), свидетельствуют о том, что катализатором этого процесса служат те же координационные соединения марганца, которые определяют катализную активность данных систем. Можно предположить, что в системах $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}_2$,³³ $\text{Mn(II)}-\text{Trien}-\text{H}_2\text{O}_2$,^{38, 72} $\text{Mn(II)}-\text{His}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_3\text{BO}_3$,³¹ окисление субстратов осуществляется радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$, O_2^- , а также ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} , находящимися в составе соответствующих комплексов, причем указанные частицы (соединения) конкурируют между собой за молекулу субстрата. По «окислительной силе» их можно расположить в следующий ряд:¹⁰



Экспериментальные результаты^{10, 37, 53, 105, 107} свидетельствуют о доминирующей роли радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ в окислении рассматриваемых субстратов, в частности, индиготетрасульфоната калия, мурексиды и кармина.

Однотипность кинетических закономерностей катализа и пероксидазного процессов в системах Mn(II) -лиганд- H_2O_2 и Mn(II) -лиганд- H_2O_2 -S (где в качестве лиганда используют HCO_3^- , Trien и His, а субстратами служат органические соединения, обладающие слабой комплексообразующей способностью), равенство скоростей превращения субстрата в аэробных и анаэробных условиях, а также тот факт, что в результате взаимодействия выбранных субстратов S с $\dot{\text{O}}\text{H}$ образуются неактивные субстратные радикалы, позволили заключить, что реакция



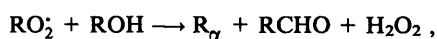
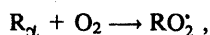
может быть включена в схему механизма катализного разложения пероксида водорода как стадия обрыва цепи.^{10, 37, 53, 68, 105}

Таким образом, субстраты, обладающие слабой комплексообразующей способностью по отношению к Mn^{2+} , не влияют на принципиальный механизм процесса. При этом сохраняется радикально-цепной механизм распада пероксида водорода, который был установлен для катализного процесса.

В рассматриваемых системах механизм окисления субстратов радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ внешнесферный. Приведенные выше данные позволяют заключить, что внешнесферный механизм окисления субстратов, обладающих слабой комплексообразующей способностью по отношению к Mn^{2+} ($pK_y < 3$ при $K_y[\text{S}]/K_y[\text{L}] < 1$, где K_y — константа устойчивости), может реализоваться во всех каталитических системах типа металл-лиганд- H_2O_2 , в которых происходит радикально-цепной распад пероксида водорода с генерированием радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ и образуется малоактивный субстратный радикал. В таких системах механизмы катализного и пероксидазного действия комплексного катализатора должны быть в определенной степени аналогичны. Усложнение механизма имеет место, если при окислении субстратов в результате взаимодействия с радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ образуются активные субстратные радикалы, которые, обладая восстановительными свойствами, могут реагировать с соединениями Mn(III) , Mn(IV) , а в аэробных условиях с

молекулярным кислородом. Примером может служить процесс окисления спиртов (метанола, этанола, изопропанола, этиленгликоля и глицерина) в системах $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}_2$ в аэробных условиях.^{108, 109}

Анализ результатов работ¹⁰⁸⁻¹¹⁰ свидетельствует о том, что в системах $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}_2-\text{ROH}$ при определенных концентрациях веществ роль пероксида водорода сводится к подготовке спирта (путем перевода его в алкоксирадикал R_α) к взаимодействию с кислородом. Следовательно, в процессе окисления спиртов вследствие образования активного субстратного радикала R_α принимает участие молекулярный кислород, что приводит к усложнению механизма процесса, а именно к появлению ряда новых стадий^{10, 37, 53, 110}

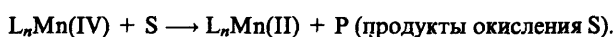
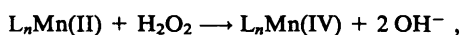


которые не реализуются в отсутствие субстратов или в их присутствии, если образующийся субстратный радикал неактивен. Поскольку окисление спиртов происходит в реакционном объеме (вне первой координационной сферы катализатора), такой механизм можно также назвать внешнесферным. Результаты исследований систем $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}_2-\text{ROH}$ в аэробных условиях позволяют заключить, что окисление спиртов и других органических соединений пероксидом водорода осуществляется эффективно, если катализатором служит комплекс с ярко выраженной катализной активностью и распад H_2O_2 протекает по радикально-цепному механизму с генерированием радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$. Для этого должны соблюдаться следующие условия:

$$\frac{k_{\text{S}+\dot{\text{O}}\text{H}}[\text{S}]}{k_{\dot{\text{O}}\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]} \gg 1 \quad \text{и} \quad \frac{k_{\text{S}+\dot{\text{O}}\text{H}}[\text{S}]}{k_{\text{P}+\dot{\text{O}}\text{H}}[\text{P}]} \gg 1,$$

где $k_{\text{S}+\dot{\text{O}}\text{H}}$, $k_{\dot{\text{O}}\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2}$, $k_{\text{P}+\dot{\text{O}}\text{H}}$ — соответствующие константы скорости взаимодействия $\dot{\text{O}}\text{H}$ со спиртом (или органическим субстратом S), пероксидом водорода и иными компонентами системы (P). Приведенные соотношения могут служить критериями выбора катализаторов жидкофазного окисления спиртов (и других органических соединений) в мягких условиях.

Следует отметить, что действующим началом в окислении органических субстратов, обладающих слабой комплексообразующей способностью по отношению к Mn^{2+} в системах $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Mn(II)}-\text{Trien}-\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Mn(II)}-\text{His}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_3\text{BO}_3$ является радикал $\dot{\text{O}}\text{H}$. Однако такие радикалы не генерируются в процессе диспропорционирования пероксида водорода комплексами Mn(II) с о-фенантролином, α, α' -дипиридилом, гистидином (в отсутствие боратного буфера), этилендиамином, диэтилентриамином, ацетилацетоном и другими соединениями. Вместе с тем в данных системах эффективно происходит окисление индигокармина, индигомоносульфоната и индиготетрасульфоната калия, мурексиды и кармина.^{37, 68, 70, 72, 111} Результаты исследования кинетических закономерностей, механизма разложения пероксида водорода и окисления субстратов показывают, что окислителем в данном случае служат соединения Mn(IV) . Обобщенная схема процесса может быть представлена в виде

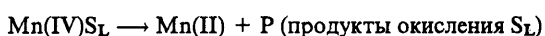
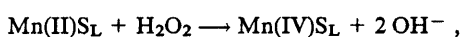
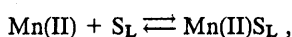


Окисление субстратов соединениями Mn(IV) доказано в случаях, когда катализаторами служат фенантролиновые и дипиридинные комплексы Mn(II) ,⁵⁰ а также ацетилацетонатные и гистидиновые комплексы.^{10, 53, 78, 111}

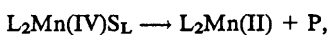
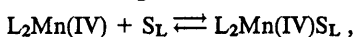
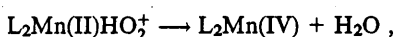
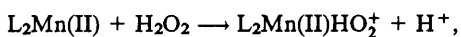
Таким образом, можно заключить, что при окислительно-восстановительном разложении пероксида водорода координационными соединениями Mn(II) без образования в реагирующей среде гидроксильных радикалов, субстраты, обладающие слабой комплексообразующей способностью по отношению к Mn^{2+} , окисляются соединениями Mn(IV) по внешнесферному механизму. Процесс осуществляется путем двухэлектронного переноса. Не исключено, что при использовании субстратов, не способных окисляться по двухэлектронной схеме, реализуются последовательные акты одноэлектронных переносов с участием в процессе окисления и соединений Mn(III).

Внутрисферный механизм. Природа окисляющегося субстрата влияет на механизм каталитического разложения пероксида водорода, особенно если он способен образовывать с Mn^{2+} довольно прочные комплексы ($pK_y > 3$). К таким субстратам относятся люмомагнезон, люмогаллион, ализарин, ализарин С, кинетические закономерности и механизм окисления которых в системах Mn(II) — лиганд — H_2O_2 хорошо изучены.^{10, 37, 53, 69, 106} Названные субстраты, одновременно играющие роль лиганда (S_L), эффективно окисляются (особенно в такой системе, как Mn(II) — HCO_3^- — H_2O_2). Отличительной особенностью таких процессов является то, что в реакционном объеме не генерируются свободные гидроксильные и супероксидные радикалы, а субстраты окисляются внутри координационной сферы металлокомплексного катализатора (внутрисферный механизм).

Аналогичный принципиальный механизм реализуется при окислении люмомагнезона в системах Mn(II) — $Trien$ — H_2O_2 и Mn(II) — En — H_2O_2 ,^{106, 112} тайрона и пирокатехина в системе Mn(II) — $Phen(Dipy)$ — H_2O_2 .⁵⁰ Характерное отличие процесса в данных системах от процесса, протекающего в них без субстрата (радикально-цепной механизм), заключается в отсутствии ингибирующего действия и уменьшении в ходе реакции акцепторов радикалов. Эти данные однозначно свидетельствуют о распаде пероксида водорода и окислении субстрата по принципиально новому механизму, отличающемуся от механизма каталитического процесса. Окисление субстрата в этих системах происходит по внутрисферному механизму^{50, 106, 112} (как и в системах Mn(II) — HCO_3^- — H_2O_2 — S_L). Обобщенная схема механизма^{106, 112}



(под Mn(II) и Mn(IV) подразумеваются соответствующие комплексы $MnEn_2$ и $MnTrien$). Не исключено, что в процессе взаимодействия комплексного катализатора с пероксидом водорода образуется пероксокомплекс типа $Mn(II)S_LH_2O_2$, как предполагалось⁶⁹ в случае катализа бикарбонатным комплексом марганца, однако это экспериментально не подтверждено. Несколько иная последовательность стадий (в рамках такого же принципиального механизма) реализуется при окислении тайрона и пирокатехина в системах Mn(II) — $Phen(Dipy)$ — H_2O_2 (см.⁵⁰)



$L = Phen, Dipy$.

Значительно сложнее схема механизма окисления субстратов типа S_L в системе Mn(II) — $Acac$ — H_2O_2 ,^{77, 78} так как в этом случае в реакциях взаимодействия с пероксидом водорода принимает участие биядерный комплекс.

Координационные соединения марганца (системы типа Mn(II) — лиганд — H_2O_2) и, в первую очередь, бикарбонатные комплексы проявляют высокую пероксидазную активность, поэтому они могли бы найти применение при разработке новых каталитических методов определения микроколичеств Mn^{2+} , для препаративных целей, как инициаторы полимеризации, для очистки сточных вод от органических примесей.

Каталитические методы анализа. Эффективное каталитическое действие соединений марганца в реакциях окисления пероксидом водорода различных индикаторных веществ позволило использовать их для разработки^{113–116} каталитических методов определения микроколичеств марганца. Такими индикаторными веществами являются: ализарин С в присутствии HCO_3^- (нижний предел обнаружения ионов Mn^{2+} составляет 0.4 нг/мл);¹¹⁷ пирокатехиновый фиолетовый в присутствии этилендиамина (0.5 нг/мл);¹¹⁸ люмомагнезон (0.1 нг/мл);¹¹⁹ карминат натрия в присутствии En и свинца (0.1 нг/мл);¹²⁰ Н-кислоты в присутствии En (0.1 нг/мл);¹²¹ пирогалловый красный в присутствии $Dipy$ ($1 \cdot 10^{-11}$ г/мл).¹²²

Предложены каталитические методы определения Mn^{2+} , основанные на реакции окисления пероксидом водорода индигосульфокислот,^{117, 123} *o*-дианизидина, вариаминового голубого, галлиона и других индикаторных веществ.^{113–116} Разработан ряд кинетических методов, в которых используется каталитическое окисление красителей молекулярным кислородом, например, в системе Mn(II) — морин — O_2 (см.¹²⁴) или периодатом.^{10, 114–116, 125}

Особой избирательностью отличается метод, основанный на реакции каталитического окисления пероксидом водорода в присутствии бикарбонатного комплекса марганца, ализарина, ализарина С и других органических красителей.^{117, 125} Данный метод обладает высокой чувствительностью: нижний предел обнаружения ионов Mn^{2+} при окислении составляет 0.4 нг/мл.

Наиболее широкое применение нашли каталитические методы определения микроколичеств марганца в веществах особой чистоты.¹¹⁴

Общий недостаток разработанных кинетических методов анализа микроколичеств Mn^{2+} — большая ошибка определения, обусловленная протеканием с высокой скоростью фоновой реакции. Поэтому одна из важных задач — поиск новых систем, в которых скорость фоновой реакции была бы малой, или разработка способов ингибирования фоновой реакции в известных системах.

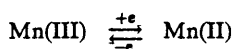
IV. Оксидазные свойства

Многие координационные соединения *3d*-переходных металлов, находящихся в низких степенях окисления, способны обратно связывать молекулярный кислород, вследствие чего их относят к синтетическим переносчикам O_2 (см.^{126–128}). Координированный кислород во многих соединениях находится в активированном состоянии, что позволяет использовать их для осуществления различных окислительно-восстановительных процессов, в частности для окисления органических субстратов, в которых комплексы переходных металлов служат катализаторами. Координация молекулярного кислорода комплексами переходных металлов является одним из наиболее эффективных способов активации этого самого распространенного и дешевого окислителя.

Отмеченными свойствами обладает и ряд координационных соединений марганца, хотя информация о таких соединениях — переносчиках O_2 , а также о реакционной способности координированного O_2 в комплексах марганца, весьма незначительна. Обратимое связывание молекулярного кислорода комплексами марганца происходит, как правило, в неводных средах. К настоящему времени доказано обра-

зование оксигенированных комплексов марганца с порфирином,¹²⁹ пара-замещенными мезо-тетрафенилпорфиринами,¹³⁰ дибутилкateхолом, семихиноном,¹³¹ пиколином,¹³² пиридином,¹³³ N,N-бис(салицилальдегид)этилендиаминном,¹³⁴ тетрафенилпорфирином,¹³⁵ тронил- и фенилдиалкилфосфинами,¹³⁶ трипропилфосфином¹³⁸ и других.¹³⁷⁻¹⁴⁰ Некоторые координационные соединения Mn(II) оксигенируются необратимо. Вследствие активации O₂ в координационной сфере комплекса происходит окисление центрального иона с образованием соединений Mn(III) и Mn(IV). Установлено, что такое оксигенирование протекает в ряде порфириновых комплексов,¹⁴¹ в комплексах марганца с фталлоцианином,¹³² шиффовыми основаниями,^{142, 143} триэтанолламином,¹⁴⁴ а также в глюконатных¹⁴⁵ и сорбитных¹⁴⁶ комплексах.

Особый интерес представляют исследования активации комплексами марганца молекулярного кислорода в процессе окисления последним органических субстратов. Такие комплексы могут рассматриваться (с некоторыми допущениями) как функциональные модели оксидаз. В качестве катализаторов окисления субстратов молекулярным кислородом, как отмечено выше, применяют стеарат марганца, ряд порфириновых, фталлоцианатных и других комплексов. В ряде случаев катализатором служат соли марганца. Так, при катализе аква-ионами Mn(III), последние окисляют субстрат, образуя при этом радикалы и Mn(II).⁶²⁻⁶⁵ На последующих стадиях Mn(II) окисляется продуктами реакции до Mn(III), т.е. процесс катализа включает редокс-превращения

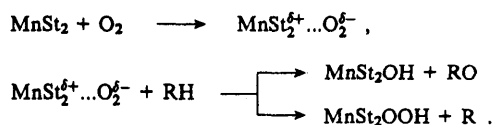


и радикально-цепной или ион-радикальный (нецепной) механизм окисления субстратов молекулярным кислородом. Роль ионов Mn(III) заключается в подготовке субстрата к последующему взаимодействию с кислородом.

Катализ аква-ионами Mn(II) имеет место, по-видимому, лишь в случае, если субстрат обладает хелатообразующей способностью, и в ходе процесса образуется металлсубстратный комплекс, эффективно реагирующий с кислородом. Окисление субстрата, вероятнее всего, протекает внутри координационной сферы металлсубстратного комплекса под действием ионов марганца, находящихся в высоких степенях окисления.^{65, 147-149}

Координационные соединения марганца являются более эффективными катализаторами окисления субстратов молекулярным кислородом. В таких процессах на начальном этапе образуется промежуточное соединение, включающее комплексный катализатор и O₂, в котором и происходит активация последнего. Механизм активации O₂ до конца не выяснен. Предполагается, что на кислороде в таком промежуточном комплексе нет спиновой плотности и заметного отрицательного заряда, так что O₂ оказывается в квазисинглетном состоянии (¹Δ_g).⁸⁸ В связи с этим можно ожидать проявления для кислорода в таких комплексах химической активности, свойственной O₂ в синглетном состоянии.[†]

Состав образующегося промежуточного активного кислородного комплекса дается в ряде работ^{83, 91} в виде L_nMn(II)⁶⁺...O₂⁶⁻. К примеру, механизм зарождения цепи при окислении молекулярным кислородом ряда органических субстратов (пентадеканола-8, гексадеканола) в присутствии стеарата марганца представлен в таком виде:

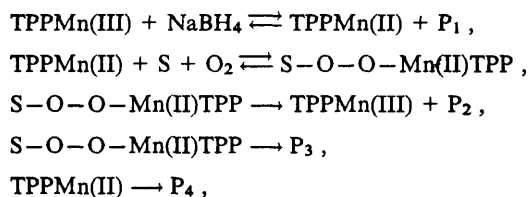


† Вопросы активации O₂ координационными соединениями подробно рассмотрены в работах.^{126, 131, 156}

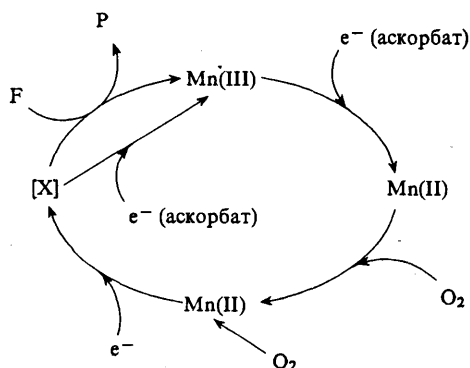
В большинстве работ считают, что процесс протекает через стадию образования тройного комплекса катализатор—O₂—субстрат, разложение которого приводит к образованию продуктов реакции.⁸⁸

Если окисление субстратов происходит с применением в качестве катализатора соединений трехвалентного марганца, в систему вводят дополнительный восстановитель (чаще всего борогидрид). Механизм процесса в таких условиях значительно усложняется, что затрудняет его строгое обоснование. Надежно установлено, что в таких случаях вначале происходит восстановление соединений Mn(III) до Mn(II), а затем образуется тройной комплекс субстрат—O₂—катализатор. Подобный процесс протекает при окислении холестерина, андост-5-ен-5β-ола и ряда алифатических олефинов в присутствии порфириновых комплексов Mn(III).

Обобщенная схема механизма процесса может быть представлена в таком виде:^{90, 151}



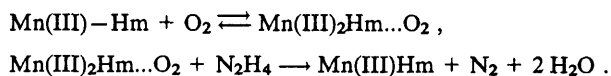
где P₁ — продукты превращения NaBH₄, P₂ — продукты окисления олефина, P₃ и P₄ — продукты превращения и дегидратации катализатора соответственно. Аналогичный механизм предложен и для окисления олефинов в системе Mn(III)(TPP)—O₂—аскорбиновая кислота—олефин,⁸⁷ при этом доказано образование комплекса O₂ с катализатором и неучастие в процессе O₂^{•-} и H₂O₂. Схему механизма можно представить в виде последовательности стадий



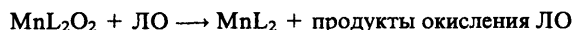
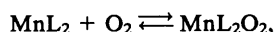
(под Mn(II), Mn(III) подразумеваются соответствующие комплексы с TPP, F — олефин, а P — продукт его окисления). Предполагается конкуренция аскорбат-иона и субстрата за активную частицу [X].

Механизмы окисления субстрата, представленные на приведенных выше схемах, относятся к внутрисферным. В работах^{88, 89, 93} с учетом реализации внутрисферного механизма предложены полные схемы окисления субстратов с образованием экспериментально установленных конечных продуктов. Такие схемы необходимо относить к разряду предполагаемых, поскольку они составлены чисто умозрительно с целью наглядного изображения возможного пути образования продуктов окисления.

Окисление субстратов кислородом может протекать и по внешнесферному механизму, например, при окислении гидразина (система Mn(III)—Hm—O₂—N₂H₄, где Hm — гемоглобин)



Внешнесферный механизм реализуется и в системах $Mn(II) - L - O_2$ -лейкооснование (ЛО) ¹⁰



($L = \text{Phen, Dipy}$). Отличительная особенность данного процесса состоит в том, что он протекает в нейтральных водных средах и скорость окисления ЛО значительно увеличивается при облучении системы УФ-светом ($\lambda = 314 \div 334 \text{ нм}$).

Внешнесферный механизм (без активации O_2 в координационной сфере комплексного катализатора) также реализуется при жидкофазном окислении органических веществ в присутствии инициаторов или в случае, если в качестве катализатора используются комплексы $Mn(III)$, эффективно реагирующие с субстратом. ^{84, 97}

Следует отметить, что эпизодические исследования окисления органических веществ молекулярным кислородом в присутствии ионов и координационных соединений марганца не позволяют выработать единую точку зрения на их механизм. Вместе с тем можно заключить, что такие системы могут быть использованы для получения некоторых органических соединений, представляющих практический интерес.

Препаративные цели преследуются во многих работах, посвященных жидкофазному окислению органических соединений молекулярным кислородом в присутствии ионов марганца. Например, найдены оптимальные условия ($[MnSt_2] = 16.5 \text{ ммоль/л}$, 393 К) окисления кислородом пентадеканола-8, при которых выход каприловой и энантовой кислот (51.9%) максимальный. ⁸⁸

Основными продуктами жидкофазного окисления *n*-пентана в растворе уксусной кислоты в присутствии 10^{-3} г-моль ацетата марганца на 1 г-моль *n*-пентана являются низшие алифатические карбоновые кислоты. ¹⁵²

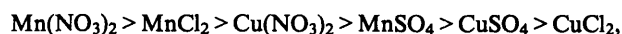
Препаративные способы получения новых органических веществ с использованием в качестве катализаторов комплексов марганца описаны также в работах. ^{10, 84, 89, 92–94, 96, 147} Системы $Mn(II)$ -лиганд- H_2O_2 , в которых генерируются радикалы \dot{OH} , могут использоваться для получения альдегидов (кетонов) из соответствующих спиртов. ^{103, 104, 116} Благодаря своей высокой эффективности в реакциях разложения пероксида водорода комплексы $Mn(II)$ пригодны для очистки сточных вод от H_2O_2 в высоких концентрациях. ¹⁵³

V. Соединения марганца как катализаторы процессов в окружающей среде

Одним из следствий увеличения антропогенных выбросов в атмосферу является выпадение кислотных дождей, главными компонентами которых являются серная и азотная кислоты. Процессы окисления в атмосфере, например, $S(IV)$ (в виде SO_2) в $S(VI)$ (в виде H_2SO_4) чаще всего каталитически ускоряются ионами и соединениями переходных металлов, особенно марганца и железа. Концентрация последних в дождевой воде обычно составляет $\sim 2.6 \cdot 10^{-7}$ и $\sim 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ соответственно, ¹⁵⁴ этого достаточно для оказания сильного каталитического действия на многие процессы. ^{10, 149, 155} Окислителями чаще всего являются O_2 , H_2O_2 или их реакционноспособные продукты активации – радикалы \dot{OH} и HO_2 .

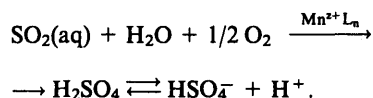
Подобным же образом комплексы металлов (марганца, железа) участвуют в окислении $S(IV)$ озоном в водной фазе атмосферы. ^{156, 157} Кроме того, во влажных аэрозольных частицах соединения этих металлов могут концентрироваться и поэтому возможно значительное возрастание скорости окисления SO_2 .

Механизмы этого процесса в лабораторных условиях и в реальной атмосферной влаге могут значительно различаться (например, окисление SO_2 в воде тумана, в дождевой или аэрозольной воде). Скорость окисления SO_2 в аэрозолях уменьшается в ряду солей металлов

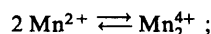
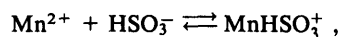


что указывает на сильное влияние природы лиганда. Например, образование комплексов с участием ионов марганца и различных летучих органических лигандов приводит к появлению достаточно эффективных катализаторов, активирующих молекулы окислителя (O_2 , H_2O_2) и субстрата (SO_2). Скорость каталитического окисления SO_2 зависит от множества причин: от соотношения ионов марганца и молекул лиганда, от pH среды и других факторов. Поэтому наблюдаемые скорости такого окислительного процесса в различных местах и в различное время также могут быть разными. Однако чаще всего в капле воды тумана значительная часть диоксида серы очень быстро переходит в серную кислоту. Например, в летний период примерно половина атмосферных выбросов SO_2 и NO_2 переходит в H_2SO_4 и HNO_3 за соответственно 180 и 14 ч. ¹⁵⁸ Детальный механизм этих процессов пока еще плохо изучен.

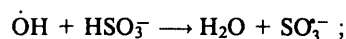
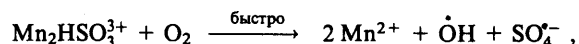
Суммарная реакция каталитического окисления кислородом $S(IV)$ в $S(VI)$ может быть следующей:



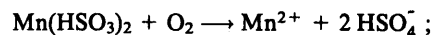
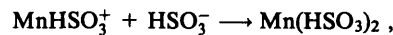
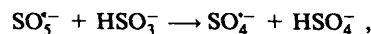
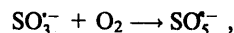
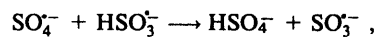
Изучение модельных систем $Mn(II) - SO_2(aq) - HSO_3^- - O_2$ показало, что порядок реакции по марганцу равен двум (возможно участие частиц типа Mn_2^{4+}). Предполагается радикально-цепной механизм ¹⁵⁹



иницирование



разветвление



обрыв



Этот механизм окисления $S(IV)$ в $S(VI)$ соответствует следующему выражению для скорости: ¹⁵⁹

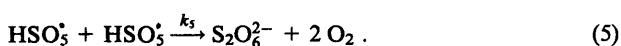
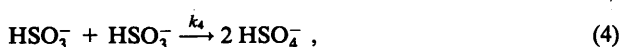
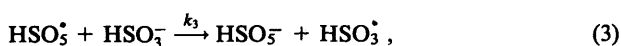
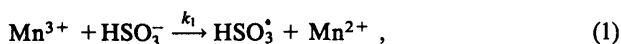
$$\frac{d}{dt}[S(VI)] = \left[10 \exp \left(\frac{6.4 - 4\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \right) \right] [Mn^{2+}]^2 + \\ + \left[10 \exp \left(\frac{3.5 - \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \right) \right] [Mn^{2+}] [HCO_3^-],$$

где J – ионная сила.

В отличие от каталитического окисления $S(IV)$ в $S(VI)$ в присутствии соединений железа, в случае соединений мар-

ганца катализатором является его биядерная форма Mn_2^{4+} (по-видимому, в виде какого-то комплекса, например, $(MnSO_3)_2^{4+} \cdot O_2$).¹⁶⁰ При этом образуется и принимающий участие в процессе сильный окислитель – радикал $\dot{O}H$.

Одной из проблем перехода от модельного механизма к механизму окисления SO_2 в атмосфере является наличие в ней соединений как марганца(II), так и железа(III). Совместно они оказывают значительно больший каталитический эффект, чем порознь, как в лабораторных условиях. Кроме того, возможно несовпадение механизмов, обусловленное различием концентраций взаимодействующих веществ в лабораторных условиях и в атмосфере. Так, при низких концентрациях SO_2 (HSO_3^-) предложен следующий механизм окисления S(IV) кислородом:

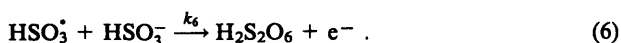


Тогда

$$\frac{d}{dt} [SO_4^{2-}] = k_3 \frac{k_1^{1/2}}{k_5} [HSO_3^-]^{3/2} [Mn]^{1/2},$$

если допустить, что скорость определяется стадией (3).

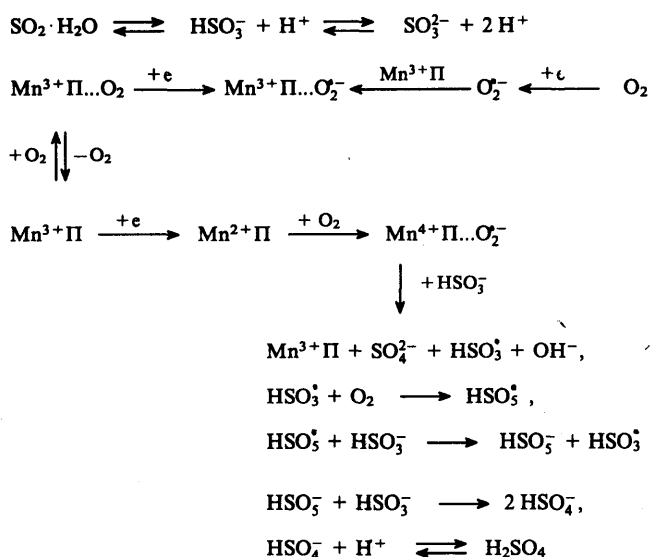
При повышении концентрации SO_2 (HSO_3^-) механизм может измениться и вместо стадии (5) появится



Теперь стадией обрыва вместо (5) становится (6), а скорость определяется стадией (2). В этом случае

$$\frac{d}{dt} [SO_4^{2-}] = k_2 \frac{k_1}{k_6} [Mn^{2+}] [O_2].$$

Реакцию каталитического окисления SO_2 кислородом в присутствии хлорида тетраэтилопорфирина(II) марганца ($Mn(II)P$) и восстановителя можно представить следующей схемой:¹⁶²



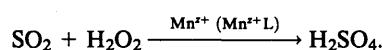
Стадией иницирования является восстановление $Mn^{3+}P$, O_2 или $MnP \dots O_2$. Катализатор способствует координированию и направленному восстановлению O_2 до пероксид-ионов $O_2^{\cdot-}$, а также генерированию активной формы субстрата (радикалов HSO_3^\cdot), являющейся инициатором автоокисления S(IV). Спектрофотометрическим методом зарегистрированы образующиеся оксидные ($Mn^{3+}P \dots O_2$), супероксидные ($Mn^{3+}P \dots O_2^{\cdot-}$) и пероксидные ($Mn^{4+}P \dots O_2^{\cdot-}$) комплексы.

Еще более важную роль, чем O_2 в качестве окислителя при каталитическом превращении SO_2 в H_2SO_4 в атмосфере, играет пероксид водорода. Концентрация H_2O_2 в капле влаги атмосферы $\sim 10^{-6} \div 10^{-4}$ моль/л.¹⁶³ При этом образуются типичные каталитические окислительно-восстановительные системы



($M = Mn, Fe, Cu$ и др.),

в которых диоксид серы окисляется до серной кислоты



Таким образом, в большинстве атмосферных водных систем ($pH < 5$) основным окислителем SO_2 является H_2O_2 (см.¹⁶⁴). При $pH > 5$ важную роль начинают играть и другие окислители ($\dot{O}H$, O_3 , $Fe(III) - O_2$) и вклад в окисление H_2O_2 уменьшается. Подобные каталитические окислительно-восстановительные системы возникают в атмосферной воде с участием O_3 и O_2 .

Условия некоторых модельных опытов по каталитическому окислению SO_2 были близки к атмосферным (концентрации реагирующих компонентов $Mn(II)$, SO_2 , H_2O_2 , кислотности и температуры).¹⁶⁵ Концентрация $Mn(II)$ составляла $10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, что соответствует его содержанию в атмосфере, при этом скорость окисления S(IV)

$$-\frac{d}{dt} [S(VI)] = k[S(IV)][Mn(II)].$$

В различных исследованиях порядок реакции по $Mn(II)$ изменялся от 1 до 2. Константа скорости этой реакции при $pH 3-6$ оставалась постоянной и при $[Mn(II)]_0 = 10^{-6}$ моль/л составила $5.1 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹, это больше примерно в шесть раз значения k при такой же концентрации $Fe(III)$. Реакция каталитического окисления S(IV) до S(VI) протекает через образование комплекса $Mn(II)(HSO_3^-)_x^{2-x}$, состав которого окончательно не определен. Интересно, что подобные бикарбонатные комплексы марганца ($Mn(HCO_3)_2$) являются¹⁰ активными катализаторами разложения H_2O_2 с последующим образованием свободных радикалов HO_2^\cdot и $\dot{O}H$. Последовательность металлов, образующих катализатор, с учетом констант скоростей окисления S(IV) до S(VI) следующая:

$Mn(II) > Fe(III), Cu(II) \gg$ некаталитическая реакция.

Таким образом, некаталитическое и каталитическое окисление SO_2 в H_2SO_4 различными окислителями (особенно H_2O_2) является наиболее важным процессом закисления дождевой воды. По-видимому, ключевыми катализаторами этого процесса (наряду с соединениями железа) являются соединения марганца, а скорости образования SO_4^{2-} (моль·л⁻¹·с⁻¹) в модельных опытах описываются выражениями

$$\frac{d}{dt} [SO_4^{2-}] = 0.142[Mn(II)] \text{ при } [SO_2] > 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$\frac{d}{dt} [SO_4^{2-}] = 0.142[Mn][SO_2]^{3/2}$$

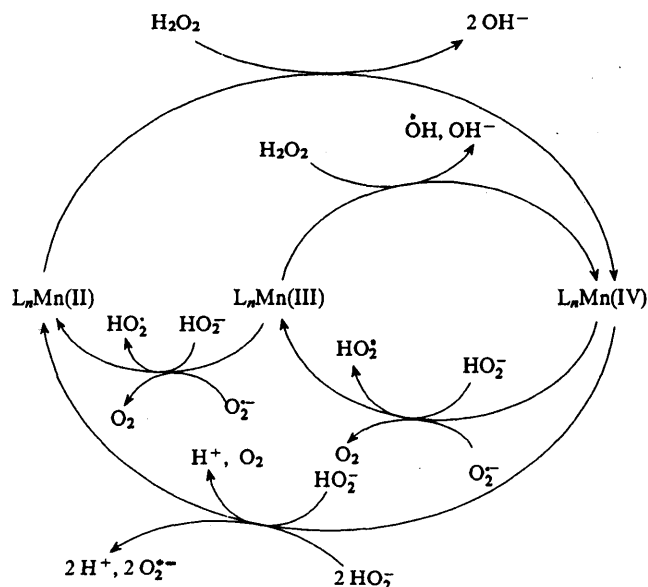
$$\text{при } [SO_2] < 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Механизм окисления SO_2 в атмосфере, по-видимому, включает свободно-радикальные частицы.

Кислотность атмосферной влаги на 20–40% обуславливается процессом окисления NO_x до азотной кислоты.¹⁶⁶ Он может также протекать под действием катализаторов.^{167–170} Однако надежных данных о механизме этого процесса намного меньше, чем о механизме окисления серы, поэтому здесь они и не рассмотрены.

VI. Заключение

Многие координационные соединения марганца(II) с азот-, кислород- и азоткислородсодержащими лигандами могут быть рассмотрены как функциональные модели катализаторов (катализируют распад H_2O_2 до O_2), пероксидазы (катализируют процессы окисления продуктами распада пероксида водорода органических и неорганических соединений), супероксиддисмутазы (катализируют процесс гибели супероксидрадикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$) и оксидазы (активируют O_2 в реакциях окисления различных соединений). Совокупность окислительно-восстановительных реакций, которые могут реализоваться в системах Mn(II) –лиганд– H_2O_2 с участием комплексного катализатора, отражает следующая обобщенная схема:



В каждом конкретном случае механизм разложения H_2O_2 комплексами марганца включает определенную совокупность представленных выше окислительно-восстановительных реакций. Реализация ион-радикального (цепного или циклического) или ион-молекулярного механизма определяется лигандным окружением Mn^{2+} и условиями проведения процесса. Четкая взаимосвязь между составом комплекса, лигандным окружением, в котором находится ион марганца, его активностью и механизмом каталитического действия, пока не установлена.

Каталазноактивные координационные соединения Mn(II) обладают и определенной пероксидазной активностью вследствие того, что в процессе каталитического разложения пероксида водорода генерируются радикалы OH^\cdot , соединения Mn(IV) , Mn(III) , которые обладают высокой окислительной способностью. Если в системах реализуется радикально-цепной механизм разложения пероксида водорода с генерированием OH^\cdot , последние вносят основной вклад в окисление субстратов. Когда имеет место ион-молекулярный или ион-радикальный циклический механизм распада пероксида водорода, в качестве окислителя выступают в основном соединения Mn(IV) . Окисление в

системах Mn(II) –лиганд– H_2O_2 субстратов, обладающих относительно слабой комплексообразующей способностью по отношению к Mn^{2+} ($pK_y < 3$, при $K_y[\text{L}]/K_y[\text{S}] \gg 1$), протекает по внешнесферному механизму. Субстраты, образующие довольно прочные соединения с Mn^{2+} ($3 < pK_y < 8$, при $K_y[\text{L}]/K_y[\text{S}] \geq 1$) окисляются внутри координационной сферы комплексного катализатора (внутрисферный механизм окисления). Если в реакционном объеме образуются активные субстратные радикалы в процессе окисления в аэробных условиях принимает участие молекулярный кислород, а роль H_2O_2 сводится к подготовке субстрата путем перевода его в активный радикал к последующему окислению молекулярным кислородом.

Жидкофазное каталитическое окисление молекулярным кислородом в присутствии координационных соединений марганца протекает, как правило, в неводных средах. Активация кислорода происходит в основном вследствие образования промежуточного активного соединения катализатор– O_2 , при этом механизм окисления субстрата внешнесферный. Иногда в ходе процесса образуется тройной комплекс типа $\text{MnL}_n-\text{O}_2-\text{S}$. В таких случаях механизм окисления субстрата внутрисферный. Факторы, определяющие реализацию определенного механизма окисления, позволяющие вести целенаправленный поиск каталитически активных комплексов марганца, а также характеризующие роль субстрата и среды в процессе жидкофазного окисления молекулярным кислородом установлены далеко не полностью.

Высокая реакционная способность отдельных комплексов марганца может быть использована для разработки каталитических методов анализа (уже известны десятки таких методов), в препаративных целях (для получения определенных органических соединений путем жидкофазного окисления) и для решения других прикладных задач (очистка сточных вод от органических загрязнений и т.д.). Роль соединений марганца как катализаторов процессов, протекающих в окружающей среде продемонстрирована на модельных системах превращения S(IV) (в виде SO_2) в S(VI) (в виде H_2SO_4), которые играют важную роль при образовании кислотных дождей.

Литература

- С.В.Хангулов, В.В.Барынин, В.Р.Мелик-Адомян, А.И.Гребенко, Н.В.Воеводская, Л.А.Блюменфельд, С.Н.Добряков, В.Б.Ильясова. *Биоорганическая химия*, **12**, 741 (1986)
- С.В.Хангулов, Н.В.Воеводская, В.В.Барынин, А.И.Гребенко, В.Р.Мелик-Адомян. *Биофизика*, **32**, 960 (1987)
- G.M.Chenial. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, **21**, 467 (1970)
- G.M.Chenial, I.F.Martin. *Biochim. Biophys. Acta*, **197**, 219 (1970)
- M.Galvin. *Science*, **184**, 375 (1974)
- M.Pick, I.Raboni, F.Yost, J.Fridovich. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7329 (1974)
- V.B.Keele, J.M.McCord, J.Fridovich. *J. Biol. Chem.*, **245**, 6176 (1970)
- И.А.Чернавин. В кн. *Физиология и биохимия микроэлементов в катализе*. Высшая школа, Москва, 1970. С. 70
- А.Я.Сычев. *Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов*. Штинца, Кишинев, 1976
- А.Я.Сычев, В.Г.Исаков. *Координационные соединения марганца*. Штинца, Кишинев, 1990
- Р.П.Панталер, Л.Д.Алфимова, А.М.Булгакова. *Журн. аналит. химии*, **30**, 1834 (1975)
- С.Л.Давыдова, Н.Н.Платэ, Т.П.Брин. *Журн. физ. химии*, **42**, 258 (1968)
- Н.М.Рейбель. *Журн. физ. химии*, **40**, 1112 (1966)
- Г.Ф.Решетникова, А.Г.Муфтахов, Н.В.Капица. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии координационных соединений кобальта, марганца, никеля*. Тбилиси, 1974. С. 168
- J.H.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4715 (1955)

16. Р.П.Панталер, Л.Э.Алфимова, М.Е.Глобус, А.М.Булгаков. *Журн. неорг. химии*, **22**, 1559 (1977)
17. W.Langenebeck, K.Dehler. *Chem. Ber.*, **89**, 2458 (1956)
18. W.Langenebeck, M.Augustin, F.H.Richter. *J. Prakt. Chem.*, **27**, 64 (1965)
19. W.Langenebeck, M.Augustin, F.H.Richter. *Chem. Ber.*, **94**, 831 (1961)
20. H.W.Krause. *Chem. Ber.*, **95**, 777 (1962)
21. D.T.Richens, D.T.Sawyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3681 (1979)
22. E.R.Nightingale. *Anal. Chem.*, **31**, 146 (1959)
23. M.A.Suwyn, R.E.Hamm. *Inorg. Chem.*, **6**, 142 (1967)
24. T.E.Jones, R.E.Hamm. *Inorg. Chem.*, **13**, 1940 (1974)
25. M.Oishi, Y.Mishida, S.Kida. *Chem. Lett.*, 409 (1982)
26. J.Dolezal, O.Gurtler. *Talanta*, **15**, 299 (1968)
27. А.Я.Сычев, В.Г.Исак. *Журн. физ. химии*, **47**, 593 (1973)
28. А.Я.Сычев, В.Г.Исак. *Журн. физ. химии*, **47**, 244 (1973)
29. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, Дао Ван Лап. *Журн. физ. химии*, **51**, 363 (1977)
30. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, Дао Ван Лап. *Журн. физ. химии*, **52**, 107 (1978)
31. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, Ч.Т.Т.Фыонг. *Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук*, **6**, 66 (1984)
32. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, Ч.Т.Т.Фыонг. *Журн. физ. химии*, **58**, 332 (1984)
33. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, У.Пфанмеллер. *Журн. физ. химии*, **57**, 760 (1983)
34. А.Я.Сычев, С.С.Будников, В.Г.Исак. *Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук*, **2**, 54 (1986)
35. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, Ч.Т.Т.Фыонг. *Журн. физ. химии*, **58**, 2331 (1984)
36. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко. *Координац. химия*, **10**, 1372 (1984)
37. В.Г.Исак, А.Я.Сычев. *Окислительно-восстановительный катализ комплексами переходных металлов*. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1984
38. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко, С.В.Кильмининов. *Диспропорционирование пероксида водорода в системе $Mn(II)$ -триэтилтетрамин- H_2O_2* . Москва, 1984. Деп. в ВИНТИ, N 5779-84
39. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко, Н.Б.Ункулица. *Координац. химия*, **9**, 1085 (1983)
40. В.Г.Исак, А.А.Кириенко. *Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук*, **4**, 82 (1981)
41. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко. *Координац. химия*, **10**, 1372 (1984)
42. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.О.Травин, А.А.Кириенко. *Координац. химия*, **12**, 1065 (1986)
43. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.В.Кильмининов. *Кинетические закономерности и принципиальный механизм диспропорционирования H_2O_2 координационными соединениями марганца(II) с глицином*. Москва, 1985. Деп. в ВИНТИ, N 8353-В (1985)
44. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.В.Кильмининов, Ю.А.Харитонов. *Координац. химия*, **13**, 3 (1987)
45. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.В.Кильмининов. *Координац. химия*, **13**, 367 (1987)
46. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.В.Кильмининов. *Координац. химия*, **13**, 1371 (1987)
47. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.В.Кильмининов, Ч.Т.Т.Фыонг. *Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук*, **6**, 46 (1986)
48. Я.Д.Тигиняну, А.Я.Сычев, В.М.Бердников. *Журн. физ. химии*, **45**, 1723 (1971)
49. Я.Д.Тигиняну, А.Я.Сычев, В.М.Бердников. *Журн. физ. химии*, **45**, 2533 (1971)
50. Я.Д.Тигиняну. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1984
51. Я.Д.Тигиняну, В.М.Бердников. *Журн. физ. химии*, **59**, 349 (1985)
52. В.Г.Исак, А.Я.Сычев. *Окислительно-восстановительный катализ диспропорционирования пероксида водорода координационными соединениями марганца. Каталазное действие*. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1985. Деп. в МолдНИИТИ, N 568-М (1985)
53. В.Г.Исак. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Ростов-на-Дону, 1990
54. В.Г.Исак, А.Я.Сычев, Л.Б.Возиян. *Каталитические свойства комплексов $Mn(II)$ с триэтаноламином*. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1986. Деп. в МолдНИИТИ, N 655-М (1986)
55. В.Г.Исак. *Комплексы марганца с 8-оксихинолином в каталитическом разложении H_2O_2* . Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1990. Деп. в МолдНИИТИ, N 1159-М (1990)
56. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.В.Кильмининов. *Координационные соединения $Mn(II)$ с глицином*. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1989. Деп. в МолдНИИТИ, N 1145-М (1989)
57. Я.Д.Тигиняну, А.П.Моравский, В.Ф.Шувалов, В.М.Бердников. *Кинетика и катализ*, **24**, 1038 (1983)
58. E.N.Rizkollé, J.J.Anis, L.H.Knafl. *Polyhedron*, **109**, 7865 (1987)
59. P.N.Bolasubramanian, E.S.Schmidt, T.C.Bruice. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7865 (1987)
60. Ч.Т.Т.Фыонг. Автореф. дис. канд. хим. наук. Кишинев, 1984
61. G.Davies, L.J.Kirschenbaum, K.Kustin. *Inorg. Chem.*, **7**, 146 (1968)
62. C.F.Walls, D.Mays. *J. Chem. Soc. A*, 665 (1968)
63. M.Constntini, A.Droward, M.Jouref, B.Brossard, I.Varagnat. *J. Mol. Catal.*, **7**, 98 (1980)
64. J.Reinado. *Analyst*, **112**, 771 (1987)
65. Е.Г.Денисов, Н.И.Мицкевич, В.Е.Агабеков. *Механизмы жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*. Наука и техника, Минск, 1975
66. O.S.Fedorova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **8**, 371 (1978)
67. Н.Н.Лебедев, Н.Г.Дигуров, Т.В.Бухарина. В кн. *Тез. Всесоюз. конф. по жидкофазному окислению органических соединений. Окисление-86*. Т.1. Львов, 1986. С. 114
68. В.Г.Исак, У.Пфанмеллер, А.Я.Сычев. *Журн. физ. химии*, **57**, 1969 (1983)
69. А.Я.Сычев, У.Пфанмеллер, В.Г.Исак. *Журн. физ. химии*, **57**, 1974 (1983)
70. А.Я.Сычев, У.Пфанмеллер, В.Г.Исак. *Журн. физ. химии*, **57**, 2217 (1983)
71. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.В.Кильмининов. *Координац. химия*, **12**, 949 (1986)
72. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко, Ю.Я.Харитонов. *Координац. химия*, **12**, 435, (1986)
73. В.Г.Исак, А.Я.Сычев. *Пероксидные свойства соединений марганца(II). Общие закономерности*. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1988. Деп. в МолдНИИТИ, N 916-М (1988)
74. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко, С.В.Кильмининов. *Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук*, **5**, 46 (1985)
75. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко, И.Г.Повар. *Координац. химия*, **11**, 266 (1985)
76. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко, И.Г.Повар. *Координац. химия*, **11**, 628 (1985)
77. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, Ч.Т.Т.Фыонг. *Журн. физ. химии*, **59**, 771 (1985)
78. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, Ч.Т.Т.Фыонг. *Журн. физ. химии*, **59**, 773 (1985)
79. Я.Д.Тигиняну, В.П.Лозован. *Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология*, **21**, 1314 (1978)
80. Я.Д.Тигиняну, В.П.Лозован. *Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология*, **18**, 1229 (1978)
81. Я.Д.Тигиняну. *Координац. химия*, **2**, 933 (1976)
82. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, С.В.Кильмининов, С.М.Федорова. *Пероксидные свойства координационных соединений $Mn(II)$ с глицином. Внешнесферный механизм окисления субстратов*. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1990. Деп. в МолдНИИТИ, N 1167-М (1990)
83. О.П.Дмитриева, В.Е.Агабеков, Н.И.Мицкевич. *Докл. АН БССР*, **25**, 329 (1981)
84. Р.В.Кучер, Л.И.Опейда, Т.В.Новикова. *Докл. АН УССР*, **5**, 37 (1987)
85. И.И.Корсак, В.Е.Агабеков, В.И.Бондурко и др. *Весті АН БССР. Сер. хим. наук*, **2**, 21 (1980)
86. И.И.Корсак, В.Е.Агабеков, Н.И.Мицкевич. *Весті АН БССР. Сер. хим. наук*, **1**, 37 (1979)
87. I.Tobushi, N.Koga. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6456 (1974)
88. Е.А.Лукашова, А.Б.Соловьева, А.Л.Чутреев, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **294**, 1167 (1987)
89. А.Б.Соловьева, В.И.Мельников, К.К.Ливницкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2327 (1983)
90. Е.А.Лукашова, А.Б.Соловьева, Г.Я.Малиновский. *Кинетика и катализ*, **26**, 56 (1985)
91. Н.С.Ениколопан, К.А.Богданова, К.А.Аскаров. *Успехи химии*, **52**, 30 (1983)

92. А.Б.Соловьева, Т.И.Караказова, К.А.Богданова. Докл. АН СССР, **269**, 160 (1983)
93. Н.Г.Арико, Т.П.Кенигсберг, Н.И.Мицкевич. Нефтехимия, **22**, 653 (1982)
94. St.Lunák, S.Veprek-Siska. React. Kinet. Katal. Lett., **16**, 305 (1981)
95. Н.П.Бутина, В.С.Пшежецкий, Д.И.Стом. Высокмолекуляр. соединения, **626**, 813 (1984)
96. В кн. Неорганическая химия. Т. 2. (Под ред. А.Р.Эйгорна). Мир, Москва, 1978. С. 82
97. В.Д.Комисаров, Е.Т.Денисов. Кинетика и катализ, **10**, 513 (1969)
98. Т.П.Воробьева, В.Г.Исак, А.П.Пурмаль, А.Я.Сычев. Журн. физ. химии, **48**, 1731 (1974)
99. А.Я.Сычев, У.Пфанмеллер, В.Г.Исак. Журн. физ. химии, **57**, 1690 (1983)
100. E.R.Stadtman, B.S.Berlett, P.V.Chock. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **87**, 384 (1990)
101. M.B.Yim, B.S.Berlett, P.V.Chock, E.R.Stadtman. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **87**, 394 (1990)
102. В.Г.Исак, А.Я.Сычев, Ч.Т.Т.Фыонг. В кн. Синтез, модификация и исследования полимерных и координационных соединений. Штиинца, Кишинев, 1989. С. 36
103. И.Е.Калиниченко, Е.Н.Матвеева, А.Г.Пилюпенко. Кинетика и катализ, **23**, 626 (1982)
104. Ю.И.Скурлатов. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1980
105. В.Г.Исак, А.Я.Сычев. Пероксидазные свойства соединений марганца(II). II. Окисление органических красителей радикалами ОН. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1988. Деп. в МолдНИИНТИ, N 911-М (1988)
106. В.Г.Исак, А.Я.Сычев. Пероксидазные свойства соединений марганца(II). VI. Внутрисферное окисление органических красителей. Кишинев, гос. ун-т, Кишинев, 1988. Деп. в МолдНИИНТИ, N 915-М (1988)
107. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, У.Пфанмеллер. Журн. физ. химии, **53**, 2790 (1979)
108. А.Я.Сычев, М.Х.Хием, В.Г.Исак. Журн. физ. химии, **58**, 96 (1984)
109. В.Г.Исак, А.Я.Сычев. Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук, **3**, 74 (1987)
110. А.Я.Сычев, В.Г.Исак. Пероксидазные свойства соединений марганца(II). III. Влияние молекулярного кислорода. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1988. Деп. в МолдНИИНТИ, N 912-М (1988)
111. А.Я.Сычев, В.Г.Исак. Пероксидазные свойства соединений марганца(II). IV. Окисление соединениями Mn(IV). Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1988. Деп. в МолдНИИНТИ, N 923-М (1988)
112. Д.Г.Батыр, В.Г.Исак, А.А.Кириенко, С.В.Кильмининов. Координац. химия, **12**, 949 (1986)
113. К.Б.Яцимирский. Кинетические методы анализа. Химия, Москва, 1967
114. С.У.Крейнгольд. Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. Химия, Москва, 1983
115. Т.Мюллер, М.Отто, Г.Вернер. Каталиметрические методы в анализе следов элементов. Мир, Москва, 1983
116. А.К.Лаврухина, Л.В.Юкина. Аналитическая химия марганца. Наука, Москва, 1974
117. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, У.Пфанмеллер. Журн. аналит. химии, **33**, 1351 (1978)
118. И.Н.Барткус, С.Колесникайте, Л.Сяурукайте, Э.И.Ясинскене. Науч. тр. ВУЗов ЛитССР. Химия и хим. технология, **8**, 37 (1967)
119. С.У.Крейнгольд, Е.А.Божевольнов, Н.С.Петровская. Методы анализа химических реактивов и препаратов. Вып. 13. ИРЕА, Москва, 1966
120. П.И.Барткус, Э.И.Ясинские. Науч. тр. ВУЗов ЛитССР. Химия и хим. технология, **11**, 25 (1969)
121. В.И.Марцоха, С.У.Крейнгольд, Л.И.Сосенкова. В кн. Сб. науч. тр. ВНИИ люминофоров и особочистых веществ. Вып. 16. Москва, 1977. С. 49
122. Chen Gnochu, Fansi Huasjua. Anal. Chem., **15**, 910 (1987)
123. А.Я.Сычев, В.Г.Исак, У.Пфанмеллер. Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук, **4**, 88 (1979)
124. Л.Н.Барткус, Э.И.Ясинскене. Журн. аналит. химии, **23**, 1622 (1968)
125. В.Г.Исак, А.Я.Сычев. Пероксидазные свойства соединений марганца(II). VIII. Применение результатов в каталиметрии. Молд. гос. ун-т, Кишинев, 1988. Деп. в МолдНИИНТИ, N 917-М (1988)
126. Ю.И.Братушко. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Наукова думка, Киев, 1987
127. Е.Байер, Л.Шретцман. Структура и связь. Мир, Москва, 1969
128. Ю.И.Братушко. Авторефер. дис. д-ра хим. наук. Киев, 1991
129. В.М.Hoffman, C.J.Weichler, F.Basolo. J. Am. Chem. Soc., **98**, 5473 (1976)
130. R.D.Jones, D.A.Summerivile, F.Basolo. J. Am. Chem. Soc., **100**, 4416 (1978)
131. K.D.Magers, C.G.Smith, D.G.Sawyer. J. Am. Chem. Soc., **100**, 989 (1978)
132. A.B.P.Lever, J.P.Wilshire, S.K.Quan. Inorg. Chem., **21**, 761 (1981)
133. S.D.Miller, F.D.Oliver. J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1873 (1972)
134. C.J.Borehan, B.Chiswell. Inorg. Chem. Acta, **24**, 77 (1977)
135. A.Dedien, M.M.Rohmer. J. Am. Chem. Soc., **99**, 8050 (1977)
136. H.D.Burcett, V.F.Newberry, W.E.Hill, S.D.Worda. J. Am. Chem. Soc., **105**, 4097 (1983)
137. Li Guang-Nian, Li Guang-Qing. Acta Chem. Sci., **43**, 1053 (1985)
138. К.Б.Яцимирский, Ю.И.Братушко. Теорет. и эксперим. химия, **18**, 367 (1982)
139. N.Herron, D.H.Busch. Inorg. Chem., **22**, 3470 (1983)
140. I.Ocuna, N.K.Thuan, T.Kaii. J. Mol. Catal., **5**, 125 (1979)
141. I.A.Duncan, A.Harriman, G.Parter. J. Chem. Soc., Faraday II, **76**, 227 (1980)
142. D.J.Cookson, T.D.Smith, J.F.Boas, R.Pilbrow. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1791 (1976)
143. T.Yarino, T.Matsushito, I.Masuda, K.Shinra. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1317 (1970)
144. K.Togokichi. Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 575 (1960)
145. M.E.Bodini, D.T.Sawyer. J. Am. Chem. Soc., **98**, 8366 (1976)
146. D.T.Richens, C.G.Smith, D.T.Sawyer. Inorg. Chem., **18**, 707 (1979)
147. А.Я.Сычев, И.М.Рейбель, Л.П.Подгорная. Журн. физ. химии, **43**, 676 (1969)
148. I.I.Benet, F.H.Hernande, J.M.Eseriche, R.M.Zaez. Analyst, **111**, 1325 (1986)
149. H.S.Hertog, E.Кооупан. J. Mol. Catal., **6357** (1966)
150. А.Я.Сычев, С.О.Травин, Г.Г.Дука, Ю.И.Скурлатов. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Штиинца, Кишинев, 1983
151. А.Б.Соловьева, А.И.Самохвалова, Е.И.Караказова. Кинетика и катализ, **25**, 1080 (1984)
152. С.П.Прокопчук, Б.В.Ивах. В кн. Тез. докл. 6 Всесоюз. науч. конф. по окислению органических соединений в жидкой фазе. Окисление-86. Т. 2. Львов, 1986. С. 43
153. В.Г.Исак, А.Я.Сычев, Л.Б.Возиян. В кн. Межвузовский сборник. Кишинев, 1991. С. 89
154. G.Gravenhorst, S.Beilke, M.Betz, H.-M.Gheoggii. In Effects in acid precipitation of terrestrial ecosystems. (Eds. T.C.Hutchinson, M.Havis). Plenum Publishing Co, New York, 1980. P. 41
155. F.E.Brickman, G.J.Olson, W.P.Iverson. In Atmospheric Chemistry. (Ed. E.D.Goldberg), Springer-Verlag, Berlin, 1982. P. 231
156. H.Harrison, T.V.Larson, C.S.Monkman. Atmospheric Environ., **16**, 1039 (1982)
157. M.R.Hoffman, D.J.Jasov. In SO₂, NO₂ and NO Oxidation Mechanism: Atmospheric Considerations. (Ed. G.Calbert). Ann Arbor Science, Boston, 1984. P. 101
158. Г.Е.Зайков, С.А.Маслов, В.Л.Рубайло. Кислотные дожди и окружающая среда. Химия, Москва, 1991
159. A.Huss, P.K.Lim, C.A.Eckert. J. Phys. Chem., **86**, 4224 (1982)
160. M.J.Matteson, W.Stober, H.Luther. Ind. Eng.Chem., Fundam., **6**, 677 (1969)
161. S.A.Penkett. In Chemistry of Multiphase Atmospheric System. (Ed. W.Jaeschke). Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986. P. 507
162. В.В.Володько, А.А.Ревин. Кинетика и катализ, **32**, 1362 (1991)
163. R.G.Zika. J.Geophys. Res., **87**, 5015 (1982)
164. D.W.Gunz, M.R.Hoffman. Atmospheric Environ., **24**, 1601 (1990)
165. T.Jbusuki, H.M.Barnes. Atmospheric Environ., **18**, 145 (1984)
166. F.W.Lurmann, J.R.Yong, G.M.Hidy. In Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems. (Ed. W.Jaeschke). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986. P. 773

167. L.W.Richards. *Atmospheric Environ.*, **17**, 397 (1983)
168. C.L.Jones, J.H.Seinfeld. *Atmospheric Environ.*, **21**, 2370 (1987)
169. B.G.Heikes, A.M.Tompson. *J. Geophys. Res.*, **88**, 10883 (1983)
170. W.R.Stockwell, J.L.Calvert. *J. Geophys. Res.*, **88**, 6673 (1983)

CATALAZE, PEROXIDAZE AND OXIDAZE PROPERTIES OF MANGANESE COORDINATION COMPOUNDS

A.Ya.Sychiov, V.Gh.Isac

State University of the Republic of Moldova
60 Mateevici st., 277009 Kishinev, Moldova, fax +7(042-2)24-0655

The generalisation of the experimental data obtained by different investigators on redox-reactions catalyzed by manganese coordination compounds in the disproportionation of H_2O_2 up to O_2 as well as on the catalytic oxidation of different organic substrates by hydrogen peroxide and molecular oxygen is performed. The modern representations about the redox catalitical processes in different systems of the type of $Mn(II)$ -ligand- H_2O_2 , $Mn(II)$ -ligand- H_2O_2 -S, $Mn(II)$ -ligand- O_2 -S are given. The possible aspects of practical utilisation of catalytically active manganese compounds are specified.

Bibliography - 170 references.

Received November 11, 1992