

Т.Л. Ракитська<sup>1</sup>, А.С. Труба<sup>1</sup>, Є.О. Радченко<sup>2</sup>, О.А. Голуб<sup>2,3</sup>

## АНТИОЗОНАНТНА АКТИВНІСТЬ МОНО- ТА БІМЕТАЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ ІЗ САЛІЦИЛАЛЬІМІНОПРОПІЛЬНИМИ ГРУПАМИ, ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА НАНОКРЕМНЕЗЕМІ

<sup>1</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, E-mail: tlr@onu.edu.ua

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Володимирська, 64, Київ, 01650, Україна, E-mail: agolub@univ.kiev.ua

<sup>3</sup> Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
вул. Сковороди, 2, Київ, 04655, Україна, E-mail: agolub@ukma.kiev.ua

Досліджено вплив природи металу та способу одержання (спільна та роздільна адсорбція) біметальних комплексів [M1-M2-L1] на основі Mn(II), Co(II), Cu(II) і Zn(II) та саліцилальімінопропілаеросилу на їх активність в реакції розкладання озону. Активність монометальних комплексів спадає в ряду Mn(II) >> Co(II) > Cu(II) > Zn(II), а при введенні другого металу антиозонантні властивості біметальних комплексів зменшуються. Встановлено, що біметальні комплекси, синтезовані методом спільної адсорбції йонів металів, активніші за комплекси, одержані методом роздільної адсорбції.

**Ключові слова:** розкладання озону, саліцилальімінопропілаеросил, моно- та біметальні комплекси

Металохелати в органічних розчинниках [1] та іммобілізовані на нанокремнеземі [2–6] виявили значну активність в реакції низькотемпературного розкладання озону, висока окисна здатність якого ( $\varphi_{O_3/O_2} = 2.08$  В, кисле середовище) та проміжного продукту  $OH^\bullet$ -радикала ( $\varphi_{OH^\bullet/H_2O_2} = 2.8$  В) [7, 8] негативно впливають на довкілля та людину. В реакції розкладання озону іммобілізовані на нанокремнеземі комплекси 3d-металів з основами Шифа, зокрема похідні фенольного та хінолінового рядів, змінювали свою активність залежно від природи центрального атома, лігандів та геометричної будови координаційного поліедра [3–6].

Як у розчинах [9–11], так і в присутності зазначених металохелатів реакції розкладання озону здійснюються за радикально-ланцюговим механізмом, кінетичним доказом якого є розбіжність у значеннях константи швидкості реакції першого порядку щодо концентрацій озону, визначених на початку реакції та на час напівперетворення озону. Як наслідок, для таких реакцій каталітичний ефект металокомплексів визначається не лише природою комплексоутворювача та ліганда, але й наявністю навіть незначних домішок іншого

йону металу. Найбільш детально спільну дію двох катіонів металу досліджено на прикладі реакції окиснення діоксиду сірки в умовах, імітуючих процеси в атмосфері [12–16].

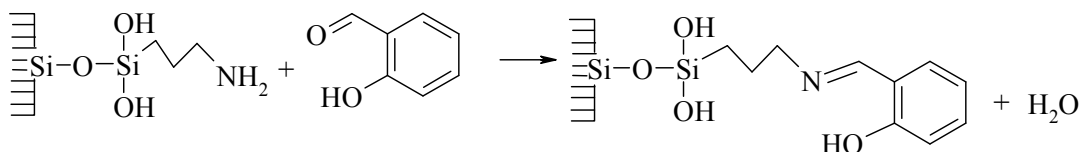
Що стосується озону, то переважно в патентах наведено багато прикладів каталізаторів, до складу яких входять в різних формах два та більше металів [17]. Серед біметальних комплексних каталізаторів відомий лише каталізатор складу PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> (або NiCl<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Як правило, в таких публікаціях кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону не представлені, а тому взаємовплив двох металів залишається невизначеним. Виходячи із загальних уявлень про перебіг радикально-ланцюгових реакцій, у біметальній редокс-системі можна очікувати прояв синергетичного або адитивного, або інгібуючого ефекту.

Мета роботи – вивчити вплив природи металу і способу одержання біметальних комплексів Mn(II), Co(II), Cu(II) і Zn(II) із саліцилальімінопропілаеросилом на їх активність в реакції розкладання озону.

**МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

*Синтез саліцилальімінопропілаеросилу (L1).*  
Нанокремнезем (аеросил) марки А-300

( $S_{\text{пгт}} = 280 \text{ м}^2/\text{г}$ ) використовували для синтезу  $\gamma$ -амінопропілаеросилу, з якого за відомими



Вміст лігандів L1 на поверхні складав  $3.2 \cdot 10^{-6}$  моль/ $\text{м}^2$  або  $9.0 \cdot 10^{-4}$  моль/г (табл. 1).

Синтез моно- та біметальних комплексів. Монометальні комплекси  $M(L1)_2/\overline{Si}$  одержували адсорбцією йонів металів зі спиртового ( $MnCl_2$ ) або ацетонового ( $CoCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ) розчинів. Біметальні комплекси  $M1M2(L1)/\overline{Si}$  одержували двома способами:

методиками [2–4] одержували іммобілізовану основу Шифа ( $L1/\overline{Si}$ ) за схемою

а) методом роздільної сорбції M1 і M2;  
б) методом спільної сорбції M1 і M2. Адсорбція йонів металів для вибраних концентрацій і кількості розчину відбувалась повністю у випадку роздільної сорбції та була неповною (приблизно 80 %) у разі спільної сорбції. Хімічний склад синтезованих моно- та біметальних комплексів наведено у табл. 1.

**Таблиця 1.** Хімічний склад моно- та біметальних комплексів 3d-металів із саліцилалімінопропілаеросилом (L1) ( $C_{L1} = 9.0 \cdot 10^{-4}$  моль/г)

№ п/п	Зразок	$C_{Me} \cdot 10^4$ , моль/г			
		$Cu^{2+}$	$Co^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Mn^{2+}$
1	L1	–	–	–	–
2	[Mn-L1]	0	0	0	3.0
3	[Co-L1]	0	3.0	0	0
4	[Cu-L1]	3.0	0	0	0
5	[Zn-L1]	0	0	3.0	0
6	[Mn-Co-L1]*	0	2.4	0	2.4
7	[Mn-Cu-L1]*	2.4	0	0	2.4
8	[Mn-Zn-L1]*	0	0	2.4	2.4
9	[Mn-Zn-L1]	0	0	3.0	3.0
10	[Mn-Co-L1]	0	3.0	0	3.0
11	[Mn-Cu-L1]	3.0	0	0	3.0
12	[Co-Cu-L1]*	2.4	2.4	0	0
13	[Co-Zn-L1]*	0	2.4	2.4	0
14	[Co-Cu-L1]	3.0	3.0	0	0
15	[Co-Zn-L1]	0	3.0	3.0	0
16	[Cu-Zn-L1]*	2.4	0	2.4	0
17	[Cu-Zn-L1]	3.0	0	3.0	0

\* – комплекси отримали методом спільної адсорбції

ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR з Фур'є перетворенням ( $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ ). Спектри записували з прозорих таблеток, одержаних пресуванням зразків, а також з прозорих пресованих таблеток зразків з KBr.

Спектри дифузного відбиття реєстрували при кімнатній температурі в діапазоні хвильових чисел  $30000\text{--}11000 \text{ см}^{-1}$  за допомогою Specord M-40 з використанням кювет з неіржавіючої сталі, шляхом пресування в них зразків, відносно

внутрішнього стандарту MgO. ЕПР-спектри одержували на приладі PX-100 Adani Instruments при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Кінетику розкладання озону вказаними зразками вивчали в проточній за газом термостатованій ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) установці, за умови, коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна нехтувати. Досліди проводили при постійній лінійній швидкості ( $u$ )  $6.2 \text{ см/с}$ , масі зразка ( $m$ )  $0.2 \text{ г}$  та ефективному часі контакту ( $\tau'$ )  $0.065 \text{ с}$ . Початкову ( $C_{O_3}^n$ ) та

кінцеву ( $C_{O_3}^k$ ) концентрації вимірювали за допомогою УФ-оптичного газоаналізатора (модель «Циклон-реверс»).

Швидкість реакції ( $W$ ) та константу швидкості першого порядку ( $k_{1/2}$ ) на час напівперетворення озону ( $\tau_{1/2}$ ) розраховували за формулами (1) і (2):

$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^n - C_{O_3}^k)}{m}, \text{ моль/(г}\cdot\text{с)} \quad (1)$$

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1} \quad (2)$$

де  $\omega = 1,66 \cdot 10^{-2}$  – об'ємна витрата озонотворювальної суміші (ОПС), л/с;  $C_{O_3}^n$ ,  $C_{O_3}^k$  – початкова і кінцева концентрації озону, моль/л;  $m$  – маса зразка, г.

Визначення кількості озону, який прореагував, ( $Q_{\text{допл}}$ , моль  $O_3$ ) здійснювали з урахуванням експериментальної функції  $\Delta C_{O_3} - \tau$ .

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Утворення комплексів Mn(II), Co(II), Cu(II) та Zn(II) з іммобілізованими на нанокремнеземі основами Шифа, спосіб їх координації та будову координаційної сфери встановлено за допомогою наступних результатів. Основною ознакою координації іммобілізованого ліганда є зміни в ІЧ-спектрах положення азометинової групи (C=N) – зсув смуги ліганда в більш низькочастотну область, а в електронних спектрах – зміщення максимуму смуги переносу заряду ліганда та поява нового максимуму в діапазоні 26000–27000  $\text{см}^{-1}$ . Поява характерних смуг  $d-d$ -переходів для комплексів  $Co^{2+}$  у області 17500–15000  $\text{см}^{-1}$  свідчить про їх псевдотетраедричне оточення. Псевдотетраедричне оточення для бісхелатів  $Cu^{2+}$  також можна запропонувати на основі їх електронних (табл. 2) та ЕПР ( $g_{\parallel} = 2,248$ ;  $g_{\perp} = 2,04$ ;  $A_{\parallel} = 173 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) [2] спектрів. У спектрах монометальних комплексів також присутні малоінтенсивні смуги вільного ліганда.

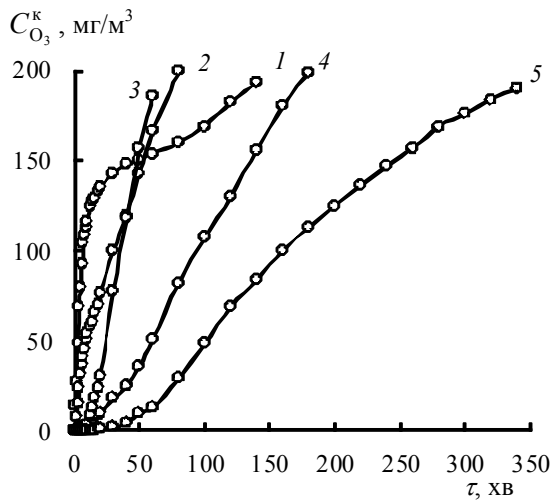
**Таблиця 2.** Спектральні дані для іммобілізованих на нанокремнеземі основ Шифа та їх комплексів з Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II)

Ліганд Комплекс	ІЧ			ЕСДВ		
	$\nu_{C=N}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\pi-\pi^*}, \text{ см}^{-1}$		$\nu_{d-d}, \text{ см}^{-1}$		
L1/Si	1635	24600		–		
[Mn(L1) <sub>2</sub> ]	1630	26900; 25200; 24600	пл	–		
[Co(L1) <sub>2</sub> ]	1622	26900; 25200; 24600	пл	17400; 15800	пл	
[Cu(L1) <sub>2</sub> ]	1620	26700; 25200; 24600	пл	13500		
[Zn(L1) <sub>2</sub> ]	1620	26900; 25100; 24600	пл	–		
[Mn-Co-L1]	1625	26900; 25200		17300; 16200, 15800	пл	
[Mn-Cu-L1]	1625	26900; 25200		13500		
[Mn-Zn-L1]	1625	26900; 25200		–		
[Co-Cu-L1]	1615	26900; 25200		17300; 16200; 15800	пл;	13500 пл
[Co-Zn-L1]	1620	26900; 25200		17300; 16200; 15800	пл	
[Cu-Zn-L1]	1615	26900; 25200		13500		

На рис. 1 представлені кінетичні криві, які демонструють зміну кінцевої концентрації озону у часі при розкладанні його іммобілізованим лігандом (крива 1) та монометальними комплексами (криві 2–5). Видно, що в кожному випадку з часом концентрація озону ( $C_{O_3}^k$ ) зростає і досягає вихідної концентрації ( $C_{O_3}^n = 200 \text{ мг/м}^3$ ), однак

через різні проміжки часу. Попри те, що комплекси  $[Cu(L1)_2]$  та  $[Zn(L1)_2]$  в перші 40–50 хв помітно активніші за вільний ліганд L1, реакція розкладання озону за їх участі закінчується набагато раніше (через 20–40 хв). Найдовше реакція розкладання відбувається у випадку  $[Mn(L1)_2]$  (крива 5). З одержаних даних видно, що час напівперетворення озону

( $\tau_{1/2}$ ) у кожному випадку різний і найбільший за участі комплексу  $[\text{Mn}(\text{L}1)_2]$ .



**Рис. 1.** Зміна кінцевої концентрації озону з часом при розкладанні озону іммобілізованим лігандом  $\text{L}1/\overline{\text{Si}}$  (1) та комплексами  $[\text{M}(\text{L}1)_2]/\overline{\text{Si}}$ : 2 –  $[\text{Zn}(\text{L}1)_2]$ , 3 –  $[\text{Cu}(\text{L}1)_2]$ , 4 –  $[\text{Co}(\text{L}1)_2]$ , 5 –  $[\text{Mn}(\text{L}1)_2]$   
( $C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 200 \text{ мг/м}^3 (4.2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л})$ )

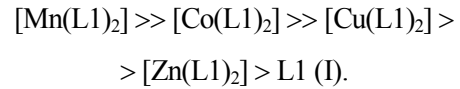
Дані рис. 1 вказують на те, що у випадку комплексів  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  та  $\text{Mn}(\text{II})$  на початковій ділянці кінетичних кривих концентрація озону не змінюється, тому розрахувати константу швидкості першого порядку за озonom неможливо. У зв'язку з цим аналіз одержаних даних здійснювали згідно наступних параметрів: швидкість реакції через 20 і 60 хв ( $W_{20}$ ,  $W_{60}$ ), час напівперетворення озону ( $\tau_{1/2}$ ), константа швидкості реакції, розрахована з урахуванням  $\tau_{1/2}$  за формулою (2).

Як правило, значення константи  $k_{1/2}$  не збігається зі значенням константи першого порядку на початковому етапі реакції (10–15 хв) [3–6], що свідчить про розкладання озону за радикально-ланцюговим механізмом. Йони металів, що беруть участь у стадіях розвитку ланцюга, збільшують час досягнення напівперетворення озону (константа  $k_{1/2}$  зменшується), тому, чим більше  $\tau_{1/2}$ , тим активніше комплекс розкладає озон.

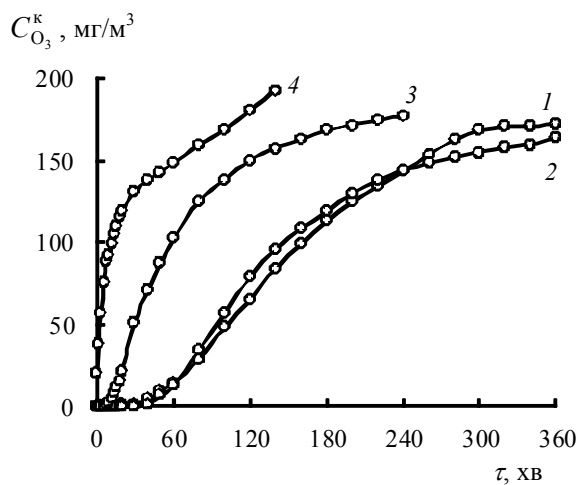
Для редокс-реакцій, які перебігають за радикально-ланцюговим механізмом і каталізовані йонами перехідних металів,

характерною є поява прискорювальної або гальмівної дії за їх спільної присутності [16].

Як впливає з даних рис. 1 і табл. 3, активність монометальних комплексів (серія 1) у реакції розкладання озону зменшується у послідовності



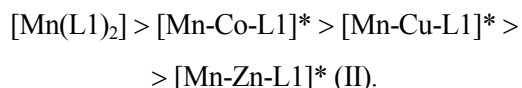
Як приклад, на рис. 2 показані кінетичні криві розкладання озону комплексами  $[\text{Mn}-\text{M}2-\text{L}1]$ , де  $\text{M}2 = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ , одержаними методом роздільної адсорбції. Видно, що профілі кінетичних кривих для моно- та біметальних комплексів однакові, однак від природи другого металу суттєво залежить параметр  $\tau_{1/2}$ . Аналогічні серії було одержано з комплексами  $[\text{Mn}-\text{M}2-\text{L}1]^*$ , синтезованими методом спільної адсорбції. В табл. 3 також представлені кінетичні та стехіометричні параметри розкладання озону біметальними комплексами  $[\text{Co}-\text{M}2-\text{L}1]$  (серія 4 і 5), де  $\text{M}2 = \text{Cu}, \text{Zn}$ , і  $[\text{Cu}-\text{Zn}-\text{L}1]$ , синтезованими двома способами (серія 6).



**Рис. 2.** Зміна кінцевої концентрації озону з часом при розкладанні озону комплексами  $[\text{Mn}-\text{M}2-\text{L}1]/\overline{\text{Si}}$ , одержаними методом роздільної адсорбції: 1 –  $[\text{Mn}(\text{L}1)_2]$ , 2 –  $[\text{Mn}-\text{Zn}-\text{L}1]$ , 3 –  $[\text{Mn}-\text{Co}-\text{L}1]$ , 4 –  $[\text{Mn}-\text{Cu}-\text{L}1]$   
( $C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 200 \text{ мг/м}^3 (4.2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л})$ )

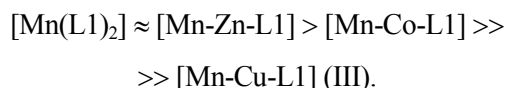
Оскільки комплекс  $\text{Mn}(\text{II})$  є найбільш активним, то вплив другого йону металу в біметальному комплексі логічно розглядати для пари  $\text{Mn}-\text{M}2$  ( $\text{M}2 = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ). Аналіз одержаних результатів веде до наступних

висновків. Активність біметальних комплексів  $[Mn-M2-L1]^*$ , синтезованих методом спільної адсорбції йонів металів (серія 2), по відношенню до монометального комплексу  $[Mn(L1)_2]$  зменшується у ряду



Зниження активності комплексів  $[Mn-M2-L1]^*$  збігається з рядом (I), тобто чим менша активність другого металу M2, тим більша його гальмівна дія. У такій послідовності зменшується і кількість озону, що розклався ( $Q_{\text{досл}}$ ).

Протилежна картина спостерігається у випадку біметальних комплексів  $[Mn-M2-L1]$ , одержаних методом роздільної адсорбції йонів металів (серія 3). Зниження активності біметальних комплексів передається рядом (III):



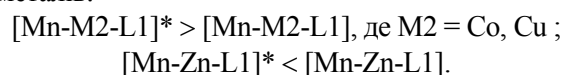
При цьому найбільший гальмівний ефект, як і в першому випадку, виявляє Cu(II); вплив Zn(II) – незначний. Для цієї серії біметальних комплексів параметр  $Q_{\text{досл}}$  зменшується в такій же послідовності.

**Таблиця 3.** Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону моно- і біметальними комплексами з основами Шифа ( $C_{O_3}^n = 200 \text{ мг/м}^3$ )

№	Зразок	$W \cdot 10^8, \text{ моль/г} \cdot \text{с}$		$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4, \text{ моль } O_3$	$\tau_{1/2}, \text{ с}$	$k_{1/2} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$
		$W_{20}$	$W_{60}$			
Серія 1. Монометальні комплекси $[M(L1)_2]$						
1	L1/Si	11.16	8.28	1.08	420	1.60
2	$[Mn(L1)_2]$	35.82	33.66	6.59	9600	0.07
3	$[Co(L1)_2]$	34.2	28.26	3.29	5880	0.12
4	$[Cu(L1)_2]$	30.6	2.52	1.15	2220	0.31
5	$[Zn(L1)_2]$	23.04	5.40	1.04	1920	0.36
Серія 2. Біметальні комплекси $[Mn-M2-L1]^*$						
1	$[Mn(L1)_2]$	35.82	33.66	6.59	9600	0.07
2	$[Mn-Co-L1]^*$	36.0	27.36	5.08	6000	0.12
3	$[Mn-Cu-L1]^*$	23.76	19.80	4.50	5100	0.14
4	$[Mn-Zn-L1]^*$	35.64	23.04	3.65	4500	0.15
Серія 3. Біметальні комплекси $[Mn-M2-L1]$						
1	$[Mn(L1)_2]$	35.82	33.66	6.59	9600	0.07
2	$[Mn-Zn-L1]$	35.0	32.73	6.87	9000	0.08
3	$[Mn-Co-L1]$	31.15	17.15	2.81	3600	0.19
4	$[Mn-Cu-L1]$	14.58	7.56	1.21	780	0.90
Серія 4. Біметальні комплекси $[Co-M2-L1]^*$						
1	$[Co(L1)_2]$	34.20	28.26	3.29	5880	0.12
2	$[Cu-Co-L1]^*$	22.50	15.12	2.55	2400	0.29
3	$[Zn-Co-L1]^*$	28.98	8.46	1.48	2280	0.30
Серія 5. Біметальні комплекси $[Co-M2-L1]$						
1	$[Co(L1)_2]$	34.20	28.26	3.29	5880	0.12
2	$[Cu-Co-L1]$	32.22	22.40	2.98	4200	0.16
3	$[Zn-Co-L1]$	26.82	17.64	2.34	3300	0.21
Серія 6. Біметальні комплекси $[Cu-Zn-L1]^*$ і $[Cu-Zn-L1]$						
1	$[Cu(L1)_2]$	30.60	2.52	1.15	2220	0.31
2	$[Zn(L1)_2]$	23.04	5.40	1.04	1920	0.36
3	$[Cu-Zn-L1]^*$	13.86	6.48	1.73	720	0.96
4	$[Cu-Zn-L1]$	16.74	10.26	1.48	1080	0.64

Спосіб одержання біметальних комплексів впливає на їхню активність: біметальні комплекси Co(II) та Cu(II), одержані методом спільної адсорбції, активніші за комплекси,

одержані методом роздільної адсорбції катіонів металів:



Таким чином, встановлено, що при однаковому співвідношенні M1:M2 у біметальних комплексах, введення другого металу викликає зниження їх активності в реакції розкладання озону.

Підвищена активність біметальних комплексів, одержаних методом спільної адсорбції, може бути зумовлена рівномірним (статистичним) розподілом і близьким розташуванням двох окремих комплексів різних металів. У випадку комплексів,

одержаних методом роздільної адсорбції, комплекси швидше за все розташовані островками, коли комплекси різних металів мають менший взаємний вплив, та, окрім того, при недостатній кількості поверхневих лігандів L1 для утворення біс-комплексів (табл. 1), не виключене утворення частини (не менше ніж  $3.0 \cdot 10^{-4}$  моль/г) комплексів складу 1:1, у випадку ж роздільної сорбції їх вміст значно менший.

### Антиозонантная активность моно- и биметаллических комплексов 3d-металлов с салицилальминопропильными группами, иммобилизованными на нанокремнеземе

Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, Е.А. Радченко, А.А. Голуб

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, tlr@onu.edu.ua  
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64, Киев, 01650, Украина, agolub@univ.kiev.ua  
Национальный университет «Киево-Могилянская академия»  
ул. Сковороды, 2, Киев, 04655, Украина, agolub@ukma.kiev.ua

Исследовано влияние природы металла и способа получения (совместная и раздельная адсорбция) биметаллических комплексов [M1-M2-L1] на основе Mn(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) и салицилальминопропилаэросила на их активность в реакции разложения озона. Активность монометаллических комплексов убывает в ряду Mn(II) > Co(II) > Cu(II) > Zn(II), а при введении второго металла антиозонантные свойства биметаллических комплексов уменьшаются. Установлено, что биметаллические комплексы, синтезированные методом совместной адсорбции, более активны, чем комплексы, полученные методом раздельной адсорбции ионов металлов.

**Ключевые слова:** разложение озона, салицилальминопропилаэросил, моно- и биметаллические комплексы

### Antiozonate activity of mono- and bimetal complexes of 3d-metals with salicylaliminopropyl groups immobilized on nanosilica

T.L. Rakyts'ka, A.S. Truba, E.O. Radchenko, A.A. Golub

Odesa I.I. Mechnikov National University  
2 Dvoryanska Str., Odesa, 65082, Ukraine, tlr@onu.edu.ua  
Kyiv Taras Shevchenko National University  
60 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine, agolub@univ.kiev.ua  
National University of Kyiv-Mohyla academy  
2 Skovorody Str., Kyiv, 04655, Ukraine, agolub@ukma.kiev.ua

The influence of metal nature and synthesis method (joint and separate adsorption) of bimetal complexes [M1-M2-L1] based on Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) and salicylaliminopropylaerosil on their activity in ozone decomposition reaction has been studied. The activity of monometal complexes is decreased in sequence

*Mn(II) >> Co(II) > Cu(II) > Zn(II)* and under introduction of second metal the antiozonate properties of bimetal complexes are reduced. It is pointed out that bimetal complexes synthesized by joint sorption are more active than those prepared by means of separate adsorption of metal ions.

**Keywords:** low-temperature ozone decomposition, salicylaliminopropyl-aerosil, mono- and bimetal complexes

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Yordanov N.D., Karadzhov Y. Studies on intermolecular interactions of metal chelate complexes. Part X. Interactions of metal chelates with ozone // *Transition. Met. Chem.* – 1985. – V. 10, N 1. – P. 15–18.
2. Яцимирский К.Б., Чуїко А.А., Филиппов А.П. и др. Комплексы меди, молибдена и палладия с азотсодержащими лигандами, закрепленными на поверхности кремнезема // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 237, № 5. – С. 1137–1139.
3. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. и др. Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO<sub>2</sub> комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55–60.
4. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Бандурко А.Ю. и др. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом при разложении озона // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, вып. 8. – С. 1320–1325.
5. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А. и др. Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксиальдиминопропилаэросилами на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теор. эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 321–326.
6. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. и др. Антиозонантная активность модифицированных комплексами 3d-металлов кремнеземов // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, вып. 2. – С. 305–312.
7. Oyama S.T. Chemical and catalytic properties of ozone // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2000. – V. 42, N 3. – P. 279–322.
8. Kozhevnikov I.V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, N 1. – P. 171–198.
9. Virdis A., Viola A., Goo G. A novel kinetic mechanism of aqueous-phase ozone decomposition // *Ann. Chim.* – 1995. – V. 85, N 4. – P. 633–647.
10. Westerhoff P., Song R., Amy G., Minear R. Applications of ozone decomposition models // *Ozone Sci. Eng.* – 1997. – V. 19, N 1. – P. 55–73.
11. Nemes A., Fábian I., Eldik R. Kinetics and mechanism of the carbonate ion inhibited aqueous ozone decomposition // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, N 34. – P. 7995–8000.
12. Ulrich R.K., Rochelle G.T., Prada R.E. Enhanced oxygen absorption into bisulphite solutions containing transition metal ion catalysts // *Chem. Eng. Sci.* – 1986. – V. 41, N 8. – P. 2183–2191.
13. Ibusuki T., Takeuchi K. Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese(II) and iron(III) in aqueous solutions at environmental reaction conditions // *Atmospheric Environment.* – 1987. – V. 21, N 7. – P. 1555–1560.
14. McElroy W.J., Waygood S.J. Kinetics of the reactions of the SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radical with SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O and Fe<sup>2+</sup> // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – V. 86, N 14. – P. 2557–2564.
15. Grgic I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. Aqueous S(IV) oxidation – II. Synergistic effects of some metal ions // *Atmospheric Environment.* – 1992. – V. 26A, N 4. – P. 571–577.
16. Ермаков А.Н., Ларин И.К., Угаров А.А., Пурмаль А.П. О катализе ионами железа окисления SO<sub>2</sub> в атмосфере // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 524–537.
17. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. ОНУ. Хімія. – 2002. – Т. 6, вип. 7. – С. 13–22.

#### REFERENCES

1. Yordanov N.D., Karadzhov Y. Studies on intermolecular interactions of metal chelate complexes. Part X. Interactions of metal chelates with ozone. *Transition. Met. Chem.* 1985. **10**(1): 15.
2. Yatsimirskii K.B., Chuiko A.A., Filippov A.P. Complexes of copper, molybdenum and palladium with nitrogen-containing ligands anchored on the silica surface. *Dokl. AN SSSR.* 1977. **237**(5): 1137. [in Russian].

3. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Yu., Golub A.A. Effect of the structure of copper(II) complexes, adsorbed on the surface of SiO<sub>2</sub>, on their catalytic activity in ozone decomposition. *Theor. Exp. Chem.* 2006. **42**(1): 60.
4. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Truba A.S., Raskola L.A., Golub A.A. 3d metal complexes with 2-hydroxy-3-methoxybenzaliminopropyl and 4-hydroxy-3-methoxybenzaliminopropyl immobilized on aerosil as catalysts of ozone decomposition. *Russ. J. Gen. Chem.* 2006. **76**(8): 1266.
5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. Effect of composition and structure of cobalt(II) complexes with oxalydiminopropylaerosils on their catalytic activity in the decomposition of ozone. *Theor. Exp. Chem.* 2011. **47**(5): 337.
6. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Radchenko E.A., Strizhak A.V., Golub A.A. Antiozonante activity of the silica modified with 3d-metal complexes. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. **83**(2): 360.
7. Oyama S.T. Chemical and catalytic properties of ozone. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2000. **42**(3): 279.
8. Kozhevnikov I.V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chem. Rev.* 1998. **98**(1): 171.
9. Virdis A., Viola A., Goo G. A novel kinetic mechanism of aqueous-phase ozone decomposition. *Ann. Chim.* 1995. **85**: 633.
10. Westerhoff P., Song R., Amy G., Minear R. Applications of ozone decomposition models. *Ozone Sci. Eng.* 1997. **19**(1): 55.
11. Nemes A., Fábian I., Eldik R. Kinetics and mechanism of the carbonate ion inhibited aqueous ozone decomposition. *J. Phys. Chem. A* 2000. **104**(34): 7995.
12. Ulrich R.K., Rochelle G.T., Prada R.E. Enhanced oxygen absorption into bisulphite solutions containing transition metal ion catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 1986. **41**(8): 2183.
13. Ibusuki T., Takeuchi K. Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese(II) and iron(III) in aqueous solutions at environmental reaction conditions. *Atmospheric Environment*. 1987. **21**(7): 1555.
14. McElroy W.J., Waygood S.J. Kinetics of the reactions of the SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radical with SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O and Fe<sup>2+</sup>. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. **86**(14): 2557.
15. Grgic I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. Aqueous S(IV) oxidation – II. Synergistic effects of some metal ions. *Atmospheric Environment*. 1992. **26A**(4): 571.
16. Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal' A.P. On catalysis of SO<sub>2</sub> oxidation in atmosphere by iron ions. *Kinetika i kataliz.* 2003. **44**(4): 524. [in Russian].
17. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Raskola L.A. Catalysts for low-temperature decomposition of ozone: the state and prospects of development. *Bulletin of the Odessa National University. Chemistry*. 2012. **6**(7): 13. [in Russian].

Надійшла 14.05.2015, прийнята 24.11.2015