

## КАТАЛИЗ РАСПАДА КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ(II): РЕГУЛИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТИОНА КАТАЛИЗАТОРА

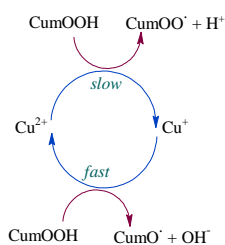
Ю.В. Берестнева<sup>1</sup>, Е.В. Ракша<sup>2</sup>, Н.А. Туровский<sup>3</sup>, А.Б. Ересько<sup>2</sup>, Д.М. Худоба<sup>2</sup><sup>1</sup>Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения РАН, г. Волгоград, Россия<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия<sup>3</sup>Донецкий государственный университет, г. Донецк, Россия

berestnevayuv@mail.ru

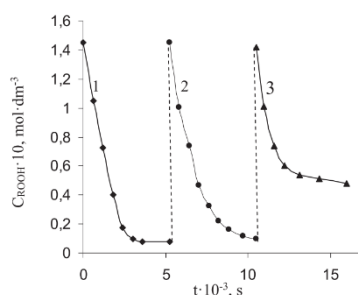
Системы на основе органических гидропероксидов и координационных соединений металлов переменной валентности широко используются в качестве инициаторов радикальных процессов окисления органических соединений. Металлокомплексы снижают активационный барьер реакции распада гидропероксидов и обеспечивают возможность протекания реакции в мягких условиях. Способность фенантролинов меди активировать образование активных форм кислорода используется для разработки на их основе противоопухолевых препаратов.

В докладе представлены результаты исследования особенностей кинетики реакции распада гидропероксида кумила (CumOOH) в присутствии ацетата меди(II) в ацетонитриле и смеси растворителей вода : этанол. Показано, что координация ионов меди с азотсодержащими лигандами (ацетонитрил, 9,10-фенантролин, 2-пиридинил-1Н-бензимидазол) ведет к изменению их каталитической активности.

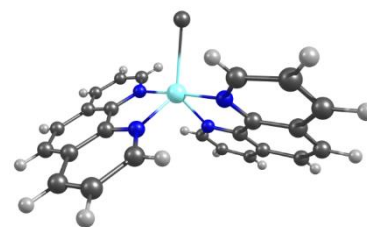
Для реакции распада гидропероксида кумила (CumOOH) в присутствии фенантролинов меди(II) с различными анионами в смеси растворителей вода : этанол обнаружен эффект двойной активации. 1,10-Фенантролин (Phen) активирует катионы меди(II) в результате координирования, а комплексный катион активирует молекулу гидропероксида в результате образования комплекса гидропероксид-катализатор. Обнаружено, что корость каталитического распада CumOOH в присутствии фенантролинов меди(II) возрастает в ряду анионов:  $\text{NO}_3^- \ll \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$ . Таким образом, реакцию способность фенантролинов меди(II) можно регулировать путем варьирования природы противоиона. В приближении метода DFT получены модели комплексных катионов меди(II) с ацетонитрилом, фенантролином и 2-пиридинил-1Н-бензимидазолом. Обсуждаются сравнительные характеристики реакционной способности комплексов меди(II) с различными азотсодержащими лигандами.



а



б



в

а – Ключевые стадии реакции каталитического распада CumOOH в присутствии солей меди; б – кинетические кривые реакции каталитического распада CumOOH ( $C_0 = 1,52 \cdot 10^{-1}$  моль · дм<sup>-3</sup>) в присутствии  $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}$  ( $C_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль · дм<sup>-3</sup>) при 313 К в среде вода : этанол (1 : 1); в – модель комплексного катиона, образованного ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и Phen (уровень теории B3LYP/6-31G(d,p)).