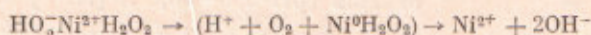


Л. Н. АРЗАМАСКОВА, А. П. ПУРМАЛЬ

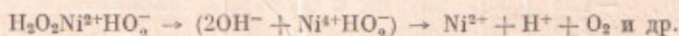
ОБ ОДНОЭЛЕКТРОННОМ МЕХАНИЗМЕ
ВНУТРИКООРДИНАЦИОННОГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АКТА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 XII 1969)

Окислительно-восстановительный (о.в.) распад H_2O_2 в присутствии комплексов Ni^{2+} с моноэтаноламином (А) не включает реакций свободных перекисных радикалов (¹). Кинетические закономерности указывают на образование промежуточного комплекса $Ni^{2+}(A)_3$ с HO_2^- и H_2O_2 (¹). Таким образом, каталитическое действие иона $Ni^{2+}(A)_3$, по существующей терминологии, связано с локализацией субстратных частиц в координационной сфере иона металла. Возможны различные механизмы взаимодействия HO_2^- и H_2O_2 в координационной сфере иона никеля: перенос двух электронов от HO_2^- на H_2O_2 без промежуточного изменения валентности Ni^{2+} ; тот же механизм, осуществляющийся в две одноэлектронные стадии, без выхода радикалов HO_2 , O_2^- , OH из координационной сферы; передача двух электронов от HO_2^- на H_2O_2 по «электронному мостику»:



тот же механизм, осуществляющийся в две одноэлектронные стадии, т. е. с промежуточным образованием состояния Ni^+ ; механизм с участием ионов Ni^{4+} или Ni^{3+} :



В случае участия димерных комплексов Ni^{2+} (известны $Ni_2(OH)^{3+}$, $Ni_3(OH)_3^{3+}$, $Ni_4(OH)_4^{4+}$ (²)) промежуточные состояния $2Ni^+$ или $2Ni^{3+}$ могут возникать при двухэлектронном механизме переноса между субстратными частицами.

Все эти возможные пути реализации о.в. акта без участия свободных радикалов в растворе являются вариантами осуществления молекулярного катализа.

Различие электронных конфигураций Ni^0 , Ni^+ , Ni^{2+} , Ni^{4+} определяет различие спектральных свойств этих ионов и принципиальную возможность обнаружения их спектрофотометрически. Для установления внутреннего механизма о.в. процесса в координационной сфере иона $Ni^{2+}(A)_3$ мы провели спектрофотометрическое исследование системы $Ni^{2+} - A - H_2O_2$. Для выяснения возможности участия дву- и полиядерных комплексов $Ni^{2+}(A)_3$ в механизме процесса предварительно было проведено изучение комплексов $Ni^{2+}(A)_3$ методами спектрофотометрии и магнитной восприимчивости. Сближение ионов металлов с неспаренными d -электронами часто приводит к возникновению $d-d$ -взаимодействия и падению магнитной восприимчивости (³), а также отклонениям от закона Ламберта — Бера.

Измерялась магнитная восприимчивость растворов комплекса $Ni^{2+}(A)_3$ при pH 9,24–9,7 и $[Ni^{2+}] = 4 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$ мол/л. Было найдено, что независимо от концентрации $[Ni^{2+}] \mu_{\text{эф}} = 2,85 - 3,0$ магнетонов Бора, хорошо согласуясь с расчетной величиной $\mu = 2,83$ для иона Ni^{2+} (два неспарен-

ных электрона) и с экспериментальными величинами μ для многочисленных парамагнитных комплексов Ni^{2+} (2,9—3,4).

Спектр водного раствора $Ni^{2+}(A)_3$ характеризуют три полосы поглощения, типичные для октаэдрической структуры никелевых комплексов (конфигурация d^8). Эти полосы отвечают следующим переходам внутри d -оболочки: 1) инфракрасная полоса ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ $\nu = 10\,000\text{ см}^{-1}$; 2) несимметричная, двойная полоса в красной области спектра: ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ $\nu = 15\,200\text{ см}^{-1}$; ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ $\nu = 16\,750\text{ см}^{-1}$; 3) наиболее интенсивная полоса в синей области: ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ $\nu = 27\,250\text{ см}^{-1}$. Спектры растворов $Ni^{2+}(A)_3$ снимались при pH 9,4—10,6 и $[Ni^{2+}] = 0-0,1$ мол/л, т. е. в интервале условий, соответствующих кинетическим опытам. Закон Ламберта — Бера выполняется, т. е. комплекс существует в мономерной форме. Только при pH 11,6 наблюдается нарушение закона Л.—Б. При $[Ni^{2+}] > 6 \cdot 10^{-2}$ мол/л, т. е. лишь в этих условиях, по видимому, происходит образование димерных структур, причем отклонение от закона Л.—Б. невелико, а положение максимума полосы поглощения и ее форма не меняются. (В этих опытах измерялась синяя, наиболее интенсивная полоса спектра $Ni^{2+}(A)_3$.)

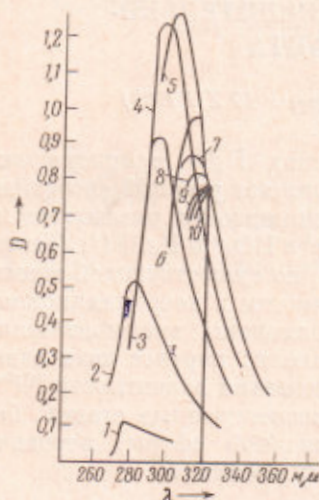


Рис. 1. Спектр промежуточно-го соединения в зависимости от $[H_2O_2] \cdot H_2O_2$, мол/л (λ_{max} , мк): 1 — 0,177 (277), 2 — 0,354 (280—285), 3 — 0,582 (290—295), 4 — 0,83 (300), 5 — 1,24 (305), 6 — 1,98 (310), 7 — 2,48 (313), 8 — 2,8 (315), 9 — 3,1 (320), 10 — 3,41 (320), 11 — 3,72 (323—325); pH 9,68, $[MЭА] = 0,911$ мол/л $[Ni^{2+}] = 8,83 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $T = 20^\circ$, $l = 1$ см; $Ni^{2+}(H_2O)_6$ вливался последним

На основании приведенных данных можно заключить, что в условиях кинетических опытов (pH 9,4—10,6 и $[Ni^{2+}] \ll 10^{-1}$ мол/л) комплекс $Ni^{2+}(A)_3$ является мономерным.

При добавлении H_2O_2 в систему $Ni^{2+} - A$ положение максимумов всех трех полос поглощения спектра комплекса $Ni^{2+}(A)_3$ и их интенсивности не меняются, т. е. переходы внутри d -оболочки сохраняются. В у.-ф. области спектра при λ 270—325 мк появляется новая интенсивная полоса (рис. 1). Для определения возможности отнесения этой полосы промежуточному комплексу катализатора с перекисной (перекисными) частицами было проведено параллельное измерение скоростей разложения H_2O_2 и спектра поглощения при λ 270—325 мк в зависимости от концентрационных параметров системы — $[H_2O_2]$,

$[Ni^{2+}]$, $[A]$, pH среды. Спектр поглощения реакционной системы снимался относительно раствора с теми же $[A]$; $[Ni^{2+}]$, pH, но не содержащего H_2O_2 . Кроме того, учитывался фон, создаваемый H_2O_2 и молекулярным комплексом $H_2O_2 - A$.

На рис. 2 приведены данные, полученные при различных комбинациях концентрационных параметров системы. Эти данные показывают наличие прямой связи между скоростью процесса и концентрацией комплекса, обладающего поглощением при λ 270—325 мк, т. е. $W = k_{эф}[X]$.

Поскольку ни положение в спектре, ни интенсивность полос поглощения $Ni^{2+}(A)_3$ не меняются при контакте с H_2O_2 , наблюдающийся спектр в у.-ф. области может быть либо спектром переноса заряда комплекса $Ni^{2+}(A)_3HO_2 \cdot H_2O_2$, либо спектром поглощения иона никеля в ином валентном состоянии, концентрация которого много меньше $[Ni^{2+}(A)_3HO_2 \cdot H_2O_2]$. Возможность интерпретации этого спектра, как спектра переноса заряда иона $Ni^{2+}(A)_3HO_2 \cdot H_2O_2$, маловероятна из-за небольшой величины коэффициента молярной экстинкции $\epsilon \approx 10^2$. Поглощение при λ 270—325 мк не

соответствует $d-d$ -переходам для конфигураций d^6 (Ni^{2+} , Co^{3+}), d^7 (Ni^{3+} , Co^{2+}), d^9 (Ni^+ , Cu^{2+}), d^{10} (Ni^0 , Cu^+). Этот факт, наряду с большим коэффициентом экстинкции ϵ для $X_{270-325 \text{ мк}}$ ($[X] \ll [\text{Ni}^{2+}]_0$)*, показывает, что наблюдаемый спектр является спектром переноса заряда для одного из возможных состояний иона никеля. Наблюдаемый спектр (рис. 1) по положению λ_{max} и полуширине полосы практически соответствует спектру поглощения, наблюдавшемуся Баксендейлом и др. (4) при взаимодействии гидратированного электрона с $\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$, т. е. спектру переноса заряда

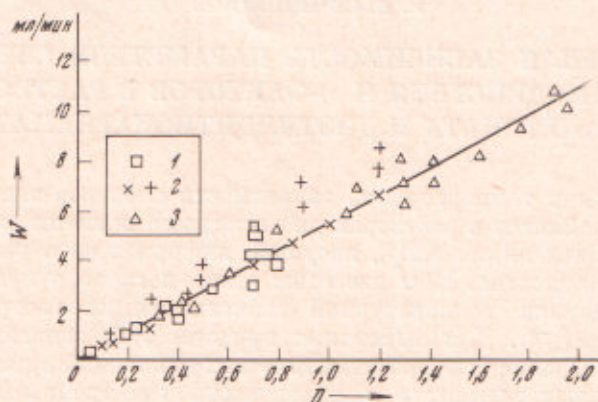
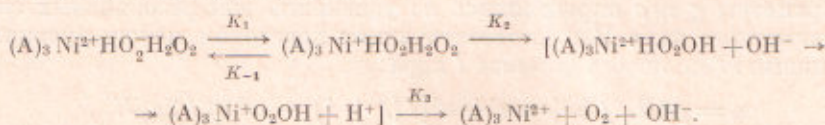


Рис. 2. Корреляция скорости выделения O_2 (W) и оптической плотности раствора (D) при $\lambda = 320 \text{ мк}$. 1 — $W(\text{H}_2\text{O}_2) = f(D(\text{H}_2\text{O}_2))$; 2 — $W(\text{Ni}^{2+}) = f(D(\text{Ni}^{2+}))$; 3 — $W(\text{A}) = f(D(\text{A}))$ (при различных pH раствора)

для иона Ni^+ . Эта идентификация показывает, что внутрикоординационное протекание о.в. взаимодействия HO_2^- с H_2O_2 включает акт переноса электрона с HO_2^- на Ni^{2+} . Таким образом, внутрикоординационный процесс $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ не является двухэлектронным актом, а включает одноэлектронные стадии:



Это заключение эквивалентно представлению об образовании в координационной сфере перекисных радикалов, связанных в комплексе с ионом металла.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- * Л. Н. Арзамаскова, А. П. Пурмаль, ЖФХ, 44, 1827 (1970). * К. А. Бурков, Л. С. Лилич, Проблемы современной химии координационных соединений, в. 2, 134, 1963. * С. Е. Schäffer, С. К. Jörgensen, J. inorg. nucl. Chem., 8, 143 (1958). * J. H. Waxenadale, E. M. Fielden, J. P. Keene, Proc. Chem. Soc., 242 (1963).

* Неизменность интенсивности поглощения для $d-d$ -переходов иона Ni^{2+} показывает, что $[X] \ll 10^{-2}[\text{Ni}^{2+}]_0$. Относя наблюдаемую оптическую плотность $D_{320 \text{ мк}}$ к $[X]$, получим $\epsilon \approx 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$, что соответствует характерным величинам ϵ для спектров переноса заряда.