

Г. М. БУЛГАКОВА, А. П. ШУПИК, И. П. СКИБИДА,
К. И. ЗАМАРАЕВ, З. К. МАЙЗУС

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ
КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ ГИДРОПЕРЕКИСЬ — КАТАЛИЗАТОР
МЕТОДОМ Я.М.Р.

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 3 XII 1971)

При изучении кинетики распада различных гидроперекисей в присутствии гомогенных катализаторов были получены (¹⁻³) результаты, указывающие на то, что каталитический распад гидроперекиси осуществляется через промежуточную стадию образования комплекса катализатор — ROOH. Спектральных данных по образованию комплексов катализатора с гидроперекисью немного (^{4, 5}), и они носят в основном качественный характер. В задачу настоящей работы входило количественное изучение комплексообразования в каталитически активной системе гидроперекись — соединение металла переменной валентности при помощи метода я.м.р.

В качестве объектов исследования были выбраны гидроперекись кумила (ГПК) и бис-(*o*-ванилал-*o*-анизидин)Co (II), который в дальнейшем обозначен Co(N, O)₂. Механизм распада гидроперекиси кумила в присутствии этого катализатора был исследован кинетическими методами (⁴). Установлено, что на первой стадии процесса образуется одноядерный комплекс Co(N, O)₂·ROOH, который далее распадается на свободные радикалы: определена константа равновесия образования этого комплекса (⁴).

Для независимого доказательства образования такого комплекса были исследованы спектры протонного магнитного резонанса гидроперекиси кумила в присутствии бис-(*o*-ванилал-*o*-анизидина)Co и без него в интервале от -10 до -50°, когда распадом комплекса на свободные радикалы можно пренебречь (период полураспада комплекса в этих условиях составляет несколько часов (⁴)). Термостатирование образцов осуществлялось с точностью ±2°. В качестве растворителя использовали смесь четыреххлористого углерода с хлористым метиленом (1:1). Растворители тщательно очищали от следов воды и других комплексообразующих примесей (⁶).

Измерения проводили на спектрометре высокого разрешения HA-100 фирмы «Varian» на рабочей частоте 100 Мгц. Техническая гидроперекись кумила после очистки по методике, описанной в (⁷), содержала 100% активного кислорода. Бис-(*o*-ванилал-*o*-анизидин)Co (II) был синтезирован в лаборатории специального органического синтеза химического факультета МГУ по методике (⁸). Так как по полученным нами данным стандартные внутренние эталоны (ГМДС и ТМС) взаимодействуют с бис-(*o*-ванилал-*o*-анизидином)Co, то в качестве внутреннего эталона при измерении химических сдвигов гидроперекиси кумила использовали хлористый метилен.

Спектр я.м.р. гидроперекиси кумила (рис. 1а) характеризуется тремя группами линий, соответствующих протонам группы CH₂, бензольного кольца и группы OOH. Введение в раствор бис-(*o*-ванилал-*o*-анизидина) кобальта приводит к заметному уширению и смещению линий в спектре гидроперекиси кумила (рис. 1б). Сигнал протонов группы OOH сильно уширяется и смещается в сторону слабых полей. Так, если величина химического сдвига протонов OOH-группы от хлористого метилена в ГПК сос-

тавляет 247 гц, то в присутствии хелата сдвиг составляет 275 гц от метилхлорида. Сигнал протонов бензольного кольца уширяется без заметного сдвига, а линии протонов метильных групп гидроперекиси смещаются в сильные поля без значительного уширения.

Исследование спектров растворов ROOH с различным содержанием гидроперекиси в отсутствие металла показало, что величины химических сдвигов протонов OOH-группы зависят от концентрации ROOH вследствие димеризации последней. Положение сигналов протонов CH₃-группы свободной гидроперекиси при этом не меняется вплоть до концентрации ROOH,

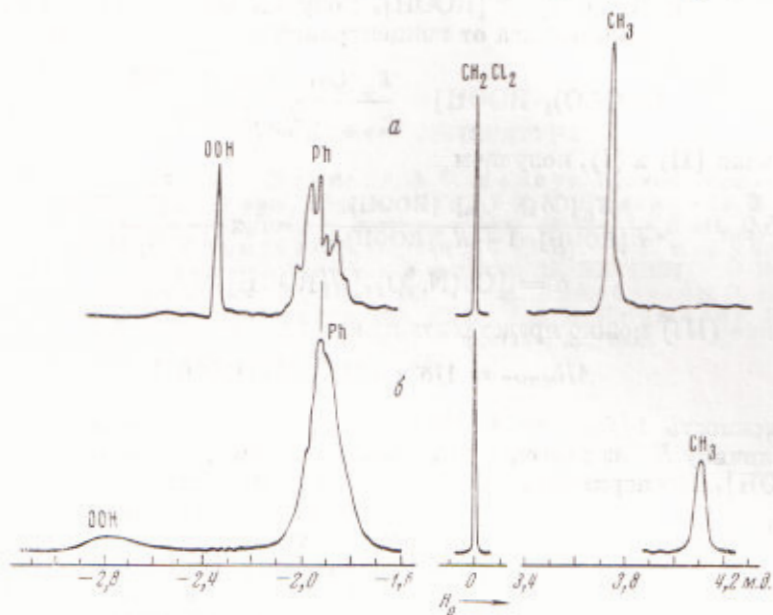


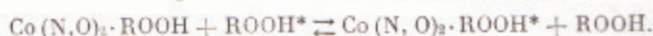
Рис. 1. Спектры я.м.р. растворов гидроперекиси кумила в отсутствие $\text{Co}(\text{NO})_2$ (а) и в присутствии $\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2$ (б). $[\text{ROOH}]_0 = 0,45$ мол/л, $[\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2]_0 = 2,45 \cdot 10^{-2}$ мол/л, растворитель — смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CCl}_4$ (1 : 1), температура -20°

равной 1 мол/л. Поэтому для дальнейших исследований мы использовали величины химических сдвигов метильных протонов.

Полученное изменение спектров я.м.р. гидроперекиси кумила в присутствии $\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2$ свидетельствует о включении ее в координационную сферу $\text{Co}(\text{II})$, т. е. об образовании в системе комплекса



а также о протекании быстрого процесса обмена лигандов



Большое (по сравнению с уширением линии) изменение химического сдвига CH_3 -протонов в результате добавления $\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2$ свидетельствует о выполнении условия быстрого обмена ($\nu_e \gg \delta_0$, где ν_e — частота процесса обмена лигандов, δ_0 — химический сдвиг CH_3 -протонов гидроперекиси в комплексе относительно соответствующих протонов свободной гидроперекиси). Таким образом, по крайней мере для CH_3 -протонов наблюдаемый спектр является усредненным спектром свободной и закомплексованной ROOH.

Изменение величин химических сдвигов протонов гидроперекиси при изменении концентрации бис-(*o*-ванилал-*o*-анизидина)Co и ROOH позволяет измерить константу равновесия образования комплексов. Определяемый из усредненного спектра химический сдвиг $\delta_{\text{смыт}}$ CH_3 -протонов отно-

сительно тех же протонов свободной гидроперекиси связан с δ_0 соотношением

$$\delta_{\text{опыт}} = \delta_0 \frac{[\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2 \cdot \text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]_0}, \quad (\text{I})$$

$[\text{ROOH}]_0$ — суммарная концентрация гидроперекиси. Концентрация комплекса $\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2 \cdot \text{ROOH}$, в свою очередь, определяется уравнением

$$[\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2 \cdot \text{ROOH}] = K_p [\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2]_{\text{св}} [\text{ROOH}]_{\text{св}}$$

При условии $[\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2]_0 \ll [\text{ROOH}]_0$ получим выражение для зависимости концентрации комплекса от концентраций металла и ROOH в растворе

$$[\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2 \cdot \text{ROOH}] = \frac{K_p [\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2]_0 [\text{ROOH}]_0}{1 + K_p [\text{ROOH}]_0}. \quad (\text{II})$$

Подставляя (II) в (I), получаем

$$\delta_{\text{опыт}} = \delta_0 \frac{K_p [\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2]_0 [\text{ROOH}]_0}{[\text{ROOH}]_0 (1 + K_p [\text{ROOH}]_0)} = \delta_0 \alpha \frac{[\text{ROOH}]_0}{1 + K_p [\text{ROOH}]_0}, \quad (\text{III})$$

$$\alpha = [\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2]_0 / [\text{ROOH}]_0.$$

Уравнение (III) можно представить в виде

$$1/\delta_{\text{опыт}} = 1/\delta_0 \alpha + 1/\delta_0 \alpha K_p [\text{ROOH}]_0. \quad (\text{IV})$$

Зависимость $1/\delta_{\text{опыт}}$ от $1/[\text{ROOH}]_0$ при $\alpha = \text{const}$ позволяет определить величину K_p из тангенса угла наклона прямой в координатах $1/\delta_{\text{опыт}}$ — $1/[\text{ROOH}]_0$. Экспериментальная зависимость $\delta_{\text{опыт}}$ для метильных протонов от концентрации гидроперекиси при постоянном соотношении концентраций хелата и гидроперекиси $[\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2]_0 / [\text{ROOH}]_0 = \alpha = \text{const}$ приведена на рис. 2, 1. В соответствии с формулой (III) при очень малых концентрациях гидроперекиси $\delta_{\text{опыт}}$ линейно растет с ростом $[\text{ROOH}]_0$. На рис. 2, 2 приведена зависимость $1/\delta_{\text{опыт}}$ от $1/[\text{ROOH}]_0$. Участок, отсекаемый на оси ординат, дает значение парамагнитного сдвига $\delta_0 = 700$ гц.

Значение константы равновесия образования комплекса ROOH с бис-(*o*-ванилал-*o*-анизидином) Co, вычисленное из угла наклона этой прямой и величины δ_0 , оказалось при -20° равным $K_p = 12 \pm 3$ л/моль.

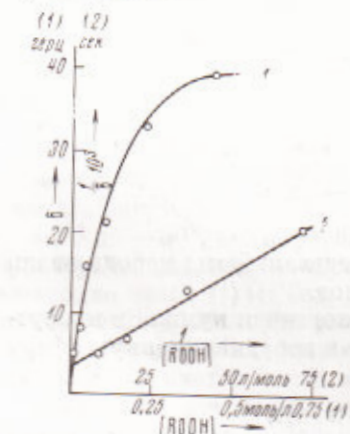


Рис. 2. 1 — зависимость химического сдвига метильных протонов гидроперекиси кумила в присутствии $\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2$ от концентрации ROOH при постоянном соотношении концентраций $\text{Co}(\text{N}, \text{O})_2$ и ГПК; $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-2}$; 2 — анаморфоза кривой 1 в координатах $\{1/\delta_{\text{опыт}}; 1 \sim 1/[\text{ROOH}]_0\}$

Изучение температурной зависимости $1/\delta_{\text{опыт}}$ от $1/[\text{ROOH}]_0$ в интервале от -50 до -10° позволило определить также энтальпию образования этого комплекса, оказавшуюся близкой к нулю ($\Delta H = 0 \pm 0,6$ ккал/моль). Полученные значения K_p и ΔH в пределах точности измерений совпадают с величинами, найденными ранее (*) из кинетических исследований ($K_p = 12,0 \pm 3$, $\Delta H \approx 0$). Значение константы образования комплексов в интервале от -50 до 60° , определенное методом

я. м. р. и из кинетических данных, остается практически постоянным при изменении температуры более чем на 100° .

Итак, термодинамические характеристики комплексов гидроперекиси с бис-(*o*-ванилал-*o*-анизидином) Co(II), полученные двумя независимыми методами: методом я.м.р. и из данных по скорости расходования гид-

роперекиси при высоких температурах, совпадают. Следовательно, комплекс, идентифицированный методом я.м.р., является активной промежуточной частицей в реакции каталитического распада ГПК. Это служит убедительным доказательством в пользу механизма каталитического распада гидроперекиси, учитывающего промежуточное образование комплекса гидроперекись — катализатор.

Авторы выражают благодарность Л. Л. Декабруну и Г. У. Степанянц, а также В. Б. Казанскому и А. В. Кессениху за любезно предоставленную возможность работать на спектрометрах я. м. р.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», 1963. ² Г. М. Булгакова, З. К. Майзус, И. П. Скибида, Кинетика и катализ, 7, 332 (1966). ³ И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 164, 374 (1965). ⁴ Г. М. Булгакова, Г. П. Талызенкова и др., Кинетика и катализ, 12, 359 (1971). ⁵ W. H. Richardson, J. Am. Chem. Soc., 88, 975 (1966). ⁶ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ, 1958. ⁷ Б. Д. Кружалов, Б. И. Годованенко, Совместное получение фенола и ацетона, М., 1963. ⁸ А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе и др., ЖОХ, 38, 93 (1968).