

В. В. ЮШИНА, Г. Н. ФАДЕЕВ, Л. А. НИКОЛАЕВ

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ АМИНОВ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 7 VI 1971)

В некоторых реакциях переноса водорода амины являются катализаторами (¹, ²). Для исследования механизма каталитического действия важно знать, проходит ли каталитический процесс через те же стадии, что и процесс некатализованный. В данной работе изложены результаты изучения реакции восстановления метиленового голубого аскорбиновой кислотой методом э.п.р. как в отсутствие катализаторов — аминов, так и в присутствии их. В качестве катализаторов применялись

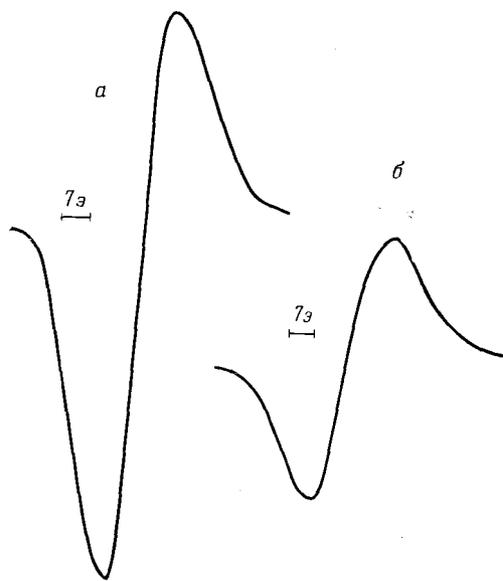


Рис. 1

имидазол и пиридин. Имидазол, по нашим данным (³), относится к числу наиболее активных катализаторов переноса водорода; пиридин сравнительно мало активен. Пиридин имеет, однако, то преимущество, что в нем растворимы краситель и аскорбиновая кислота и, следовательно, пиридин может служить не только катализатором, но и реакционной средой.

Исследования спектров э.п.р. были выполнены на приборе ЭПР-2 ИФХ АН СССР. Внутренним стандартом служили ионы Mn^{2+} в окиси магния. Концентрация радикалов, соответствующая линии спектра, равнялась $2 \cdot 10^{15}$. В опытах применялись насыщенные растворы красителя и аскорбиновой кислоты в 96,5% этаноле. В ампулу

объемом 0,2 мл помещали 0,1 мл раствора красителя, переносили ампулу в резонатор и через тонкий капилляр вводили в нее раствор аскорбиновой кислоты. Спектр э.п.р., появляющийся при этом, показан на рис. 1а. Это синглет шириной 20—21 э. Для изучения действия имидазола взят этанольный раствор красителя, содержащий 5 мг имидазола на 20 мл раствора. Сигнал э.п.р. в этом случае был значительно более слабым и имел вид, представленный на рис. 1б,— это тоже синглет, но шириной 22—23 э.

Аналогичным методом изучалась и система, в которой растворителем и катализатором был пиридин. Применялись также насыщенные растворы красителя и аскорбиновой кислоты. Сигнал э.п.р. в этом случае имеет значительно меньшую интенсивность и едва различим на фоне шумов прибора. Сигнал появляется не сразу, а спустя несколько минут после смешивания растворов; это дает основание для предположения,

что сигнал следует приписать не продуктам восстановления красителя, а радикалам, возникающим из уже образовавшейся лейкоформы вследствие взаимодействия ее с кислородом воздуха.

Таким образом, опытные данные указывают на то, что в присутствии аминов заметное ускорение реакции переноса водорода от аскорбиновой кислоты к красителю сопровождается ослаблением или исчезновением сигнала э.п.р. Каталитический процесс, очевидно, протекает иначе, чем процесс, идущий без катализатора, в котором участие радикальных форм не вызывает никаких сомнений.

Обсуждение результатов. Процесс восстановления метиленового голубого в водных средах изучен во многих работах (сводку ранних работ см. в ⁽⁴⁾; более поздние ^(5, 6)). В ⁽⁷⁾ было показано, что при восстановлении красителя сероводородом возникает сигнал э.п.р., причем по изменению интенсивности сигнала можно судить о кинетических параметрах реакции. Сигнал, наблюдавшийся нами при восстановлении красителя в этанольном растворе аскорбиновой кислотой, сходен с полученным в работе ⁽⁷⁾. Поэтому можно полагать, что в этих условиях без катализатора реакция проходит через обычные этапы образования радикальных форм семихинонов. В присутствии аминов картина меняется. Во-первых, окраска, свойственная промежуточным формам ⁽⁷⁾, не появляется вовсе, так что раствор, имевший синюю окраску при восстановлении, сразу становится бесцветным, а, во-вторых, сигнал э.п.р. ослабляется (а в случае большой концентрации амина практически исчезает). Отсюда следует, что радикальные формы не играют решающей роли в развертывании процесса переноса водорода. Ранее ⁽⁴⁾ нами было высказано мнение, что указанный каталитический процесс протекает через тройные комплексы: донор водорода — амин — акцептор водорода, причем амин облегчает перенос протона, действуя подобно основанию Льюиса. Данные по спектрам э.п.р. позволяют высказать предположение о возможных стадиях восстановления в тройном комплексе донор водорода — амин — краситель. Допустимо предположение, что первая стадия заключается в переносе протона от донора к красителю, а вторая представляет собой двухэлектронный перенос. Альтернативой является гидридный перенос, при котором обе эти стадии сливаются в одну.

Предположение, что радикальные формы в реакции с аминами возникают и исчезают столь быстро, что их не удается практически фиксировать, не согласуется с тем фактом, что за время, прошедшее от момента начала реакции до измерения сигнала, оптическая плотность реакционной смеси существенно не меняется. Таким образом, гидридный или во всяком случае — двухэлектронный перенос — является весьма вероятным механизмом в каталитическом действии аминов на реакцию восстановления метиленового голубого аскорбиновой кислотой.

Авторы благодарны Г. В. Фомину за помощь в проведении экспериментов.

Московский институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступило
25 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Николаев, В. В. Юшина, ЖФХ, 40, 1871 (1966). ² В. В. Юшина, Л. А. Николаев, Сборн. Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1966, стр. 483. ³ В. В. Юшина, Л. А. Николаев, ЖФХ, 42, 2647 (1968). ⁴ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967. ⁵ Г. Н. Фадеев, Л. А. Николаев, Сборн. Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1967, стр. 478; Г. Н. Фадеев, Кандидатская диссертация, М., 1970. ⁶ Г. А. Корсуповский, ЖФХ, 40, 2589 (1966); Х. Л. Арван, ЖФХ, 40, 972 (1966). ⁷ Г. Н. Фадеев, Г. В. Фоминов, Л. А. Николаев, ЖФХ, 44, № 11 (1970).