

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БУЛГАКОВА, А. Н. ШУПИК, К. И. ЗАМАРАЕВ, И. И. СКИБИДА

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Я.М.Р. СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ
ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМИЛА С ХЕЛАТНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ Co (II) И Ni (II)**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 13 VIII 1971)

Каталитический распад гидроперекисей в присутствии соединений металлов переменной валентности осуществляется, как сейчас уже твердо установлено, через образование промежуточных комплексов катализатор — гидроперекись (^{1, 2}). В связи с этим важное значение для понимания механизма активации гидроперекиси в комплексах приобретает исследование строения и свойств таких промежуточных комплексов. В работе (³) на примере гидроперекиси кумила и бис-(*o*-ванилад-*o*-анизидина) Co(II) было показано, что наряду с кинетическими методами, метод я.м.р. с успехом может быть использован для измерения термодинамических характеристик каталитически активных промежуточных комплексов.

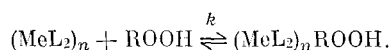
В настоящей работе мы применили метод я.м.р. для изучения строения комплексов гидроперекиси с хелатными соединениями переходных металлов. Исследование проводили на гидроперекиси кумила (ГПК) и хелатных соединений никеля и кобальта — бис-(α -тиопиколинанилида)-никеля, Ni(trp)₂, бис-(ацетилацетоната)-никеля, Ni(ac ac)₂ бис-(ацетилацетоната)-кобальта, Co(ac ac)₂.

Химические сдвиги измеряли на спектрометрах я.м.р. АН-100 и АН-60 фирмы «Varian» (США) при температурах —30 и —20°С. В качестве растворителя использовали смесь хлористого метилена с четыреххлористым углеродом (1 : 1). Растворители и ГПК очищали по методикам, описанным в (³).

Ацетилацетонаты Ni(II) и Co(II) использовали марки х.ч. фирмы «Arola». Для освобождения от кристаллизационной воды Ni(ac ac)₂ и Co(ac ac)₂ перед приготовлением растворов возгоняли в вакууме при 100°. Бис-(α -тиопиколинанилид)-Ni синтезирован в лаборатории академика А. П. Терентьева в МГУ (⁴) и использовался без дополнительной очистки.

На рис. 1 в качестве примера приведен спектр протонного магнитного резонанса ГПК, снятый в присутствии Co(ac ac)₂ и без него. Видно, что введение хелатного соединения приводит к уширению и сдвигу протонов НО-группы. Полоса поглощения СН₃-протонов сдвигается в слабые поля без уширения. Аналогичные изменения в спектре я.м.р. гидроперекиси возникают в присутствии Ni(ac ac)₂ и Ni(trp)₂, что свидетельствует об образовании комплексов MeL₂ с ROOH.

Измерение химических сдвигов проводилось в условиях быстрого обмена «закомплексованной» и «свободной» ГПК в растворе (³). Зависимость величин наблюдаемых химических сдвигов протонов гидроперекиси от концентрации ГПК в присутствии хелатов (δ_0) относительно растворов чистой гидроперекиси позволяет определить константу комплексообразования:



Величина n в комплексе может быть произвольной ($n \geq 1$), но постоянной * при всех соотношениях $[\text{MeL}_2]_0$ и $[\text{ROOH}]_0$. Для исследованных хелатов n , вероятнее всего, равно 1, и константа устойчивости комплекса может быть определена по формуле $\frac{1}{\delta_0} = \frac{1}{\delta_0} + \frac{1}{\delta_0 \alpha K [\text{ROOH}]}$ (3), где δ_0 — сдвиг сигнала протона ГПК в комплексе с хелатом, $\alpha = [\text{MeL}_2]_0 / [\text{ROOH}]_0 = \text{const.}$

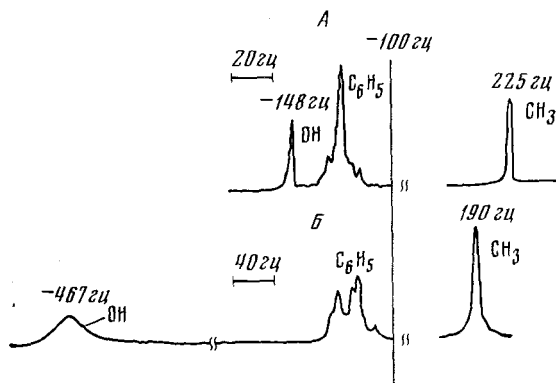


Рис. 1

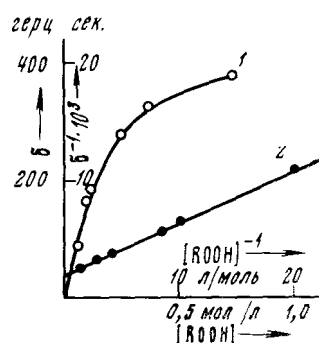


Рис. 2

Рис. 1. Спектр п.м.р. растворов гидроперекиси кумила в отсутствие $\text{Co}(\text{ac ac})_2$ (А) и в присутствии $3,2 \cdot 10^{-2}$ мол/л $\text{Co}(\text{ac ac})_2$ при -32°C (В) $[\text{ROOH}]_0 = 0,36$ мол/л. Растворитель CH_2Cl_2 : $\text{CCl}_4 = 1:1$, $f_0 = 60$ Мгц. Эталон CH_2Cl_2

Рис. 2. Зависимость химического сдвига ОН-протонов ГПК в присутствии $\text{Co}(\text{ac ac})_2$ от концентрации ROOH при постоянном отношении концентраций $\text{Co}(\text{ac ac})_2$ и ROOH ($\alpha = [\text{Co}(\text{ac ac})_2]_0 / [\text{ROOH}]_0 = 6,95 \cdot 10^{-2}$) (1) и ее анаморфоза в координатах $\{1/\delta_0; 1/[\text{ROOH}]_0\}$ (2)

На рис. 2 для примера приведена зависимость δ_0 от $[\text{ROOH}]_0$ для ОН-протонов ГПК в присутствии $\text{Co}(\text{ac ac})_2$. Зависимость спрямляется в координатах $\{1/\delta_0; 1/[\text{ROOH}]_0\}$ (рис. 2, 2).

Полученные из зависимостей $\delta_0^{\text{ОН}}$ от $[\text{ROOH}]_0$ величины $\delta_0^{\text{ОН}}$ и K для комплексов ГПК с $\text{Co}(\text{ac ac})_2$ и $\text{Ni}(\text{tpa})_2$ суммированы в табл. 1. Для комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ величина химического сдвига протонов практически полностью определяется контактным взаимодействием металла и лиганда

Таблица 1

Характеристики комплексов ГПК и ДМФК с хелатами

Система	K , л/моль	$\delta_0^{\text{ОН}}$, м. д.	$a_{\text{ОН}} \cdot 10^3$, Мгц	$\rho_{\text{ОН}} \cdot 10^3$
$\text{Ni}(\text{tpa})_2$ — ГПК	2,4	—9	—0,9	0,18
$\text{Ni}(\text{tpa})_2$ — ДМФК	0,94	—9	—0,9	0,18
$\text{Co}(\text{ac ac})_2$ — ГПК	5	—72	—	—

$(\delta_0^i)^K$ (5-7). Следовательно, из полученных значений $\delta_0^{\text{ОН}}$ могут быть непосредственно рассчитаны константы сверхтонкого взаимодействия (с.т.в.) ОН-протонов ГПК с неспаренными электронами $\text{Ni}(\text{II})$ ($a_{\text{ОН}}$) и значениями спиновой плотности на атоме водорода ($\rho_{\text{ОН}}$) (см. табл. 1)

$$(\delta_0^{\text{ОН}})^* = -a_N \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{g\beta s(s+1)}{3kT}; \quad \rho_{\text{ОН}} = \frac{a_N}{a_N^0} 2s, \quad (1)$$

* В противном случае зависимость δ_0 от концентрации ROOH не спрямлялась бы в координатах $\{1/\delta_0; 1/[\text{ROOH}]_0\}$ (см. рис. 2).

где γ_e, γ_n — гиромагнитные отношения для электрона и ядра, s — электронный спин, a_N^0 — константа с.т.в. для атома водорода.

Для того чтобы установить, какой из атомов кислорода в ГПК связан с атомом Ni(II) в $\text{Ni}(\text{tpa})_2$, мы сопоставили величины спиновых плотностей на атомах водорода OH-групп гидроперекиси и изоструктурного ей спирта — диметилфенилкарбинола.

Величины δ_0 и K для комплекса $[\text{Ni}(\text{tpa})_2 \cdot \text{ДМФК}]$ приведены в табл. 1, откуда видно, что ρ_{OH} для комплексов $\text{Ni}(\text{tpa})_2$ с ДМФК и ГПК совпадают*. Следовательно, координация ГПК с Ni(II) происходит преимущественно атомом кислорода OH-группы. В противном случае (при координации за счет кислорода группы RO) величины ρ_{OH} для ГПК и ДМФК должны были бы различаться по крайней мере на порядок.

В отличие от соединений Ni(II), для комплексов различных лигандов с Co(II) химические сдвиги могут иметь не только контактную, $(\delta_0^i)^{\text{K}}$, но псевдоконтактную $(\delta_0^i)^{\text{ПК}}$, составляющие $(^{5-7})$. Сопоставляя сдвиги протонов лиганда в изоструктурных комплексах Co(II) и Ni(II), можно в некоторых случаях разделить эти две составляющие, полагая $(\delta_0^i)_{\text{Co}}^{\text{K}}$ пропорциональным $(\delta_0^i)_{\text{Ni}}^{\text{K}}$ $(^7)$.

Величины $(\delta_0^i)^{\text{ПК}}$ позволяют судить о взаимном расположении лиганда и комплексообразующего соединения Co(II).

Для определения взаимной ориентации ГПК и $\text{Co}(\text{ac ac})_2$ в комплексе $\text{Co}(\text{ac ac})_2 \cdot \text{ГПК}$ мы воспользовались системой уравнений, предложенной в работе $(^7)$:

$$\begin{aligned} \delta_0^i &= (\delta_0^i)_{\text{Co}}^{\text{K}} + (\delta_0^i)_{\text{Co}}^{\text{ПК}} = \\ &= k (\delta_0^i)_{\text{Ni}}^{\text{K}} - P \left\langle \frac{3 \cos^2 \varphi_i - 1}{r_i^3} \right\rangle, \quad (2) \end{aligned}$$

где δ_0^i — химический сдвиг i -го протона лиганда, r_i — расстояние между атомом металла и i -м протоном лиганда, φ_i — средний угол между радиусом-вектором r_i и осью симметрии комплекса (см. рис. 3), k — коэффициент пропорциональности (согласно $(^7)$, величина k порядка единицы).

Оказалось, что при добавлении $\text{Ni}(\text{ac ac})_2$ к раствору ГПК заметного смещения положения сигналов протонов CH_3 -, C_6H_5 - и OH-групп не происходит. Однако полоса поглощения протонов OH-группы сильно уширяется, что свидетельствует об образовании комплекса $\text{Ni}(\text{ac ac})_2 \cdot \text{ГПК}$. Линии протонов CH_3 - и C_6H_5 -групп не уширяются (ширины линий CH_3 - и C_6H_5 -протонов ГПК и протонов инертного вещества, гексаметилдисилоксана, добавленного в раствор, содержащий ГПК и $\text{Ni}(\text{ac ac})_2$ практически совпадают). Хотя в этом случае вычислить константу устойчивости комплекса трудно, по аналогии с хелатами Cu(II) (по данным В. Г. Виноградовой и К. И. Замараева) можно полагать, что константа устойчивости комплексов ГПК с $\text{Ni}(\text{ac ac})_2$ больше, чем с $\text{Ni}(\text{tpa})_2$ (см. табл. 1), т. е. при $[\text{ROOH}]_0 \geq 1$ мол/л практически весь хелат должен быть связан в комплекс с гидроперекисью.

Отсутствие уширения сигналов протонов CH_3 - и C_6H_5 -групп (при значительном уширении сигнала OH-протонов) в этом случае говорит о выпол-

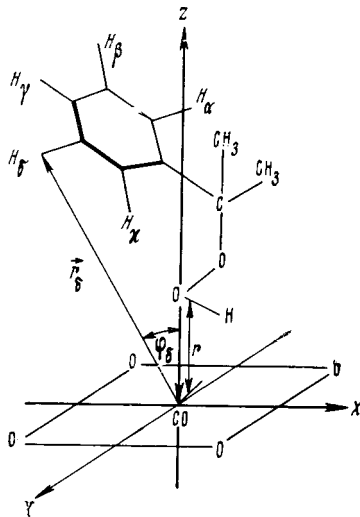


Рис. 3. Геометрическая конфигурация гидроперекиси кумола в комплексе с $\text{Co}(\text{ac ac})_2$

* Отметим, что комплексы $\text{Ni}(\text{ac ac})_2$ с первичными спиртами имеют $\rho_{\text{OH}} < 0$ $(^8)$, в отличие от определенного нами для комплекса $\text{Ni}(\text{tpa})_2$ с ДМФК ($\rho_{\text{OH}} > 0$), что, возможно, объясняется образованием водородной связи между протоном спирта и кислородом ацетилацетона и отсутствием такой связи в случае тиопиколонанилида.

нении условий быстрого обмена для этих протонов и позволяет оценить верхнюю границу химических сдвигов $(\delta_0^{\text{CH}_3})_{\text{Ni}}^{\text{K}} \approx (\delta_0^{\text{C}_6\text{H}_5})_{\text{Ni}}^{\text{K}} < 0,2$ м.д. Полученные значения $(\delta_0^i)_{\text{Ni}}^{\text{K}}$ хорошо согласуются с данными работы (8), где было показано, что сдвиги δ -протонов пропанола в комплексе с $\text{Ni}(\text{ac ac})_2$ практически равны нулю.

Таким образом, для протонов CH_3 - и C_6H_5 -групп $(\delta_0^i)_{\text{Ni}}^{\text{K}} \ll (\delta_0^i)_{\text{Co}}$ и химический сдвиг этих протонов в комплексе ГПК с $\text{Co}(\text{ac ac})_2$ практически определяется только псевдоконтактной составляющей

$$(\delta_0^i)_{\text{Co}} \approx (\delta_0^i)_{\text{Co}}^{\text{PK}} = -P \langle (3 \cos^2 \varphi_i - 1)/r_i^3 \rangle.$$

Расчет параметров комплекса (r_i, φ_i) из значений $(\delta_0^i)_{\text{Co}}$ проводили в предположении об sp^3 -гибридизации координирующего атома кислорода

Таблица 2

Значения φ_i и r_i для протонов ГПК в комплексе с $\text{Co}(\text{ac ac})_2$
($P = 1250 \pm 190$, $r = 2,4$ Å)

Протоны	r_i , Å	$\cos \varphi_i$	δ_0^i , м. д.	
			эксперимент.	вычисленные
ОН	2,8	0,95	-72 ± 8	— 86
CH_3	5,7	0,87	$-8,5 \pm 0,8$	— 8,5
H_α	5,35	0,91	} $-4 \div -14$	— 12
H_β	6,7	0,86		— 4,5
H_γ	7,2	0,85		— 4
H_δ	6,6	0,86		— 5,5
H_ϵ	5,3	0,92		— 13,4

ГПК, полагая, кроме того, что образование комплекса не меняет существенно длины связей и валентных углов в гидроперекиси. Оптимальное расстояние между атомом металла и координирующим атомом ГПК, взаимное расположение CH_3 - и C_6H_5 -групп, а также ориентацию фенильной группы относительно плоскости XY выбрали путем согласования экспериментальных и расчетных сдвигов протонов различных функциональных групп ГПК. Наиболее удовлетворительное совпадение δ_0^i получили для $r = 2,4$ Å, $P = 1250 \pm 190$ (см. табл. 2) и конфигурации комплекса, приведенной на рис. 3. Полученное значение r близко к значениям, определенным по данным рентгеноструктурного анализа для комплексов $\text{Co}(\text{ac ac})_2$ с другими лигандами (9).

Поскольку δ_0^{OH} для комплексов $\text{Co}(\text{ac ac})_2 \cdot \text{ГПК}$ определяется не только псевдоконтактной, но и контактной составляющей, разность экспериментального $(\delta_0^{\text{OH}})_{\text{Co}}^{\text{эксп}}$ и рассчитанного псевдоконтактного сдвигов протонов ОН позволяет определить вклад контактного взаимодействия $(\delta_0^{\text{OH}})_{\text{Co}}^{\text{K}} = (\delta_0^{\text{OH}})_{\text{Co}}^{\text{эксп}} - (\delta_0^{\text{OH}})_{\text{Co}}^{\text{PK}} = 14$ м.д. Найденное значение $(\delta_0^{\text{OH}})_{\text{Co}}^{\text{K}}$ также совпадает с величиной $(\delta_0^{\text{OH}})_{\text{Co}}^{\text{K}} = 1,5 (\delta_0^{\text{OH}})_{\text{Ni}}^{\text{K}} = 15$, оцененной на основании данных работы (7).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **40**, 322 (1966).
- 2 Г. М. Булгакова, И. П. Скибида, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, **12**, 76 (1971).
- 3 Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик и др., ДАН, **199**, № 2 (1971).
- 4 И. Г. Мочалина, Кандидатская диссертация, Моск. ун-в., 1963.
- 5 J. A. Hore, R. L. Wager, J. Chem. Phys., **39**, 1211 (1963).
- 6 В. Д. Филиппс, Д. Р. Итон, ЖСХ, **9**, 1 (1968).
- 7 Ю. Н. Молин, Е. Е. Заев, ЖСХ, **7**, 680 (1967).
- 8 Ю. Н. Молин, Докторская диссертация, Новосибирск, 1970.
- 9 F. A. Cotton, R. Eiss, J. Am. Chem. Soc., **90**, 38 (1968).