

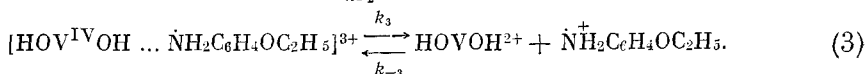
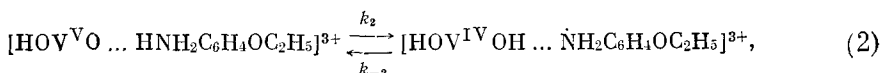
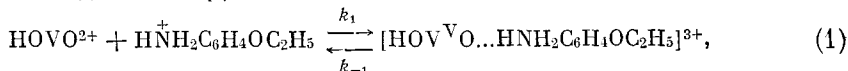
Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Б. Г. ЖЕЛЯЗКОВА

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ПРИ ОКИСЛЕНИИ *n*-ФЕНЕТИДИНА СОЕДИНЕНИЯМИ ВАНАДИЯ (V)

В настоящее время широкое распространение получила концепция, согласно которой окислительно-восстановительные реакции с участием неорганических веществ протекают по механизму, включающему, по крайней мере, три стадии: образование «первичного» (precursor) комплекса между реагентами, перенос электрона в этом комплексе и разрушение образовавшегося «последующего» (successor) комплекса (¹, ²). Насколько нам известно, до настоящего времени при изучении какой-либо окислительно-восстановительной реакции не удавалось экспериментально проследить все стадии предполагаемого механизма.

При изучении реакции окисления *n*-фенетидина ванадием(V) на основании данных, полученных методом э.п.р. и спектрофотометрическим методом, нам удалось экспериментально обнаружить все три стадии процесса окисления — восстановления. Сам перенос электрона с *n*-фенетидина на ванадий (V) был обнаружен по появлению сигналов э.п.р. ванадия(V) и катион-радикалов *n*-фенетидина. Образование первичного комплекса между ванадием(V) и *n*-фенетидином было установлено по наличию индукционного периода, а расход последующего комплекса — по понижению концентрации катион-радикала *n*-фенетидина.

Эти последовательные этапы окислительно-восстановительной реакции описываются уравнениями, находящимися в согласии с ранее опубликованными нами данными (³):



Если $k_1 \gg k_{-1}$; $k_2 \gg k_{-2}$ и $k_3 \gg k_{-3}$, то исследованные реакции (1) — (3) можно выразить следующими кинетическими уравнениями:

$$d[A]/dt = k_1([V^{\text{V}}]_0 - [A] - [V^{\text{IV}}])[Phen]_0 - k_2[A], \quad (4)$$

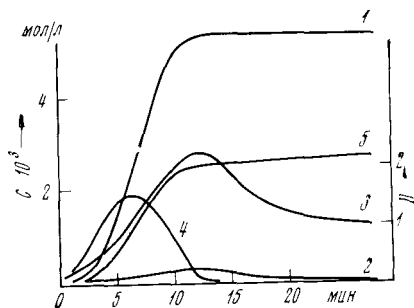


Рис. 1. Зависимость концентрации продуктов реакции и зависимости оптической плотности раствора при 560 мμ от времени при взаимодействии ванадия(V) с *n*-фенетидином. Концентрация реагентов: ванадат аммония $5,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л; *n*-фенетидин $8,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; pH 1,8, $t = 20^\circ\text{C}$: 1 — изменение концентрации ванадия(IV), 2 — изменение концентрации радикала (HPhen^+), 3 — изменение оптической плотности раствора при 560 мμ, 4 — изменение концентрации «первичного» комплекса, 5 — изменение концентрации хинонимина

(в опытных условиях $[\text{Phen}]_0 \gg [V^V]_0$)

$$d[B]/dt = k_2[A] - k_3[B], \quad (5)$$

где $A = [\text{HOV}^V\text{O} \dots \text{NNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5]^{3+}$ и $B = [\text{HOV}^{IV}\text{OH} \dots \text{NNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5]^{2+}$.

На рис. 1 представлены кинетические данные реакции между ванадием(V) и *n*-фенетидином. Концентрация ванадия(IV) определялась по интенсивности его октетного сигнала э.п.р. с применением стандартного раствора ванадия(IV), а концентрация радикала по интенсивности его синглетного сигнала э.п.р. с применением формулы (4):

$$[R^*] = [V^{IV}] I_{V^{IV}} (\Delta h_{V^{IV}})^2 / I_{R^*} (\Delta h_{R^*})^2, \quad (6)$$

где I — интегральная интенсивность линии э.п.р., Δh — расстояние между максимумами.

В условиях эксперимента *n*-фенетидин практически полностью протонирован (5), преобладающей равновесной формой ванадия(V) является ион $\text{VOOH}^{2+}(\text{VO}_2^+)$ (6, 7). Поскольку в условиях наших опытов метод э.п.р. не позволял отличить ванадий(IV), связанный в последующем комплексе, от аквакомплекса ванадия(IV), можно было формально считать, что:

$$d[V^{IV}]/dt = k_2[A]. \quad (7)$$

Анализ экспериментальных данных рис. 1 показал, что кинетическая кривая образования ванадия(IV) (расходование ванадия(V)), начиная с девятой минуты, после начала реакции хорошо описывается уравнением первого порядка, что позволило нам рассчитать константу скорости $k_2 = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Измерив $d[V^{IV}]/dt$ графическим методом дифференцирования в каждой минуте после начала реакций по выражению (7), подсчитали изменение концентрации первичного комплекса А по времени (рис. 1, 4).

Константы скорости расходования радикала $k_R = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ подсчитали по уменьшению концентрации радикала HPhen^{*+} после того, как стадия переноса электрона практически закончена и концентрация ванадия(IV) становится равной начальной концентрации ванадия(V). Тот факт, что радикал HPhen^{*+} расходуется по мономолекулярной реакции, дает основание считать, что скорость лимитирующим этапом реакции расходования радикалов является разрушение последующего комплекса В, т. е. $k_R = k_3$, а измеряемая концентрация радикала HPhen^{*+} равна концентрации последующего комплекса.

Тогда уравнение (5) превращается в следующее:

$$d[R^*]/dt = k_2[A] - k_3[R^*]. \quad (8)$$

В точке максимума зависимости концентрации радикала HPhen^{*+} от времени должно выполняться условие:

$$k_2[A] = k_3[R^*]. \quad (9)$$

Величины левой части уравнения (9) подсчитаны на основании данных об изменении концентрации ванадия(IV) (рис. 1, 1), а правой — радикала HPhen^{*+} (рис. 1, 2). При подставлении экспериментальных значений этих величин уравнение (9) превращается в тождество.

В точке максимума зависимости концентраций первичного комплекса А от времени должно выполняться условие (10)

$$k_1([V^V]_0 - [A] - [V^{IV}]) / [\text{Phen}]_0 = k_2[A], \quad (10)$$

исходя из которого подсчитали константу скорости образования первичного комплекса: $k_1[\text{Phen}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ или $k_1 = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1}$. Текущую концентрацию (рис. 1, 5) конечного продукта окисления *n*-фенетидина — хинонимина $\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_2\text{H}_5$ (8),

образовавшегося при рекомбинации двух радикалов, подсчитали по уравнению:

$$[Qui]_t = 1/2 ([V^{IV}]_t - [R^\bullet]_t). \quad (11)$$

Спектрофотометрические исследования показали, что при взаимодействии ванадия(V) с *n*-фенетидином появляется интенсивная полоса поглощения при 553 мμ, которая затем исчезает с появлением и ростом интенсивности полосы поглощения хинонимина при 520 мμ (9). Параллельные исследования методом э.п.р. и спектрофотометрическим реакции окисления *n*-фенетидина рядом других окислителей и окисления *n*-фенетидина на аноде показали (¹⁰), что полоса при 553 мμ соответствует поглощению катион-радикала *n*-фенетидина.

Как видно из рис. 1, оптическая плотность раствора при 560 мμ изменяется симбатно с изменением $[HPhen^+]$. В конце реакции при достижении нулевой концентрации радикала $HPhen^+$ оптическая плотность раствора имеет определенное значение, соответствующее поглощению хинонимина. На основании данных об оптической плотности раствора при протекании реакции между ванадием(V) и *n*-фенетидином (рис. 1, 3) были подсчитаны следующие молярные коэффициенты светопоглощения хинонимина и радикала $HPhen^+$ при 560 мμ $\epsilon_{Qui} = 3,5 \cdot 10^3$ и $\epsilon_R = 5 \cdot 10^4$.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
26 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. A. Turney, Oxidation Mechanisms, Butterworth, London — Washington, 1965.
² H. Taube, Proc. XII Intern. Conf. on Coord. Chem., Sydney, 1969, p. 60; N. Sutin Ibid., p. 36. ³ Б. Г. Желязкова, К. Б. Яцимирский, Теорет. эксп. хим., 8, № 2 (1972). ⁴ Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, 1962, стр. 89.
⁵ А. Альберт, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, 1964, стр. 139. ⁶ М. Т. Порс, В. W. Dale, Quart. Rev., 22, 527 (1968). ⁷ Г. Ст. Николов, К. Б. Яцимирский, Теорет. эксп. хим., 6, 773 (1969). ⁸ P. R. Bontchev, B. G. Jeliazkova, Mikrochim. Acta (Wien), H. 4, 116 (1967). ⁹ P. R. Bontchev, B. G. Jeliazkova, Inorg. chim. acta, 1, 149 (1967). ¹⁰ К. Б. Яцимирский, Б. Г. Желязкова, Теорет. эксп. хим., 8, № 3 (1972).