

И. Н. МАРОВ, Е. Б. СМЕРНОВА, В. К. БЕЛЯЕВА, И. Ф. ДОЛМАНОВА

К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ  
СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ  
ГИДРОХИНОН — ПИРИДИН — МЕДЬ — ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА

(Представлено академиком И. П. Алимариным 3 VII 1973)

Механизм реакции окисления гидрохинона перекисью водорода в присутствии пиридина и меди в боратном буферном растворе изучали ранее спектрофотометрическим методом путем исследования ряда модельных систем кинетики процесса окисления гидрохинона (1). В настоящей работе предпринята попытка исследовать механизм этой каталитической реакции с помощью метода э.п.р., который дает возможность непосредственно следить за поведением меди в растворе, так как изменение ближайшего окружения меди вызывает изменение параметров спектров э.п.р.

Первоначально взаимодействие различных компонентов системы изучали поэтапно. Затем была выбрана модельная система:  $[Cu] = 5 \cdot 10^{-4}$  мол/л,  $[пиридин] = 0,91$  мол/л,  $[гидрохинон] = 1 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $[H_2O_2] = 0,45$  мол/л, рН 7,8. Спектры э.п.р. соединений меди (II) записывали на спектрометре V-4502a на частоте 9000 Мгц при температуре  $-150^\circ C$ . Анализ спектров проводили главным образом в области, в которой расположены линии с.т.с. от ядер  $Cu^{63,65}$  ( $I_{Cu} = 3/2$ ), обусловленные переходами, соответствующими параллельной ориентации частиц относительно магнитного поля. Из этих данных определяли значения  $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$ , с относительной точностью и воспроизводимостью  $\pm 0,001$  и  $\pm 3$  соответственно. Перпендикулярная область трудна для точного определения  $g_{\perp}$  и  $A_{\perp}$  и анализ ее сводился в основном к наблюдению за изменением характера дополнительной сверхтонкой структуры (д.с.т.с.), обусловленной взаимодействием неспаренного электрона  $Cu(II)$  с ядром  $N^{14}$  ( $I_{N^{14}} = 1$ ) координированных молекул пиридина.

Медь (II) в исследуемой системе образует несколько комплексов, среди которых наиболее важен комплекс  $Cu(II)$  с параметрами спин-гамильтонова спектра э.п.р.  $g_{\parallel} = 2,287$  и  $A_{\parallel} = 173,6 \cdot 10^{-4}$   $cm^{-1}$ . Следующие экспериментальные факты позволяют утверждать, что комплекс  $Cu(II)$  содержит в координационной сфере пиридин, перекись водорода и гидрохинон.

1. Детальное исследование спектров э.п.р. при всех возможных комбинациях компонентов модельной системы, проведенное нами (рис. 1а), показало, что только при одновременном присутствии в системе  $Cu(II)$ , пиридина, гидрохинона и перекиси водорода образуется комплекс с  $g_{\parallel} = 2,287$  и  $A_{\parallel} = 173,6 \cdot 10^{-4}$   $cm^{-1}$ .

2. При рН 7,8 в отсутствие гидрохинона и перекиси водорода (рис. 1б)  $Cu(II)$  находится в системе в виде тетрапиридината. Учитывая, что в водном растворе координационное число  $Cu(II)$ , как правило, равно шести, можно предполагать, что пятое и шестое координационные места заняты молекулами воды, ионами  $OH^-$  или анионом бората. Следовательно, комплекс с  $g_{\parallel} = 2,266$  и  $A_{\parallel} = 184,3 \cdot 10^{-4}$   $cm^{-1}$ , очевидно, имеет состав  $Cu(Py)_4 \cdot борат \cdot X$ , где  $X = H_2O$  или  $OH^-$ -ион.

3. Введение гидрохинона в раствор тетрапиридината не приводит к существенным изменениям параметров спектров э.п.р. (рис. 1в). Таким образом, либо гидрохинон вообще не замещает ни один из лигандов в комп-

лексе, либо происходит замещение одного из внеплоскостных лигандов. Неизменность числа плоскостных лигандов при координации гидрохинона следует из сохранения хорошо разрешенной неизменной д.с.т.с. от ядер  $N^{14}$ . Введение  $H_2O_2$  в раствор, в котором  $Cu(II)$  находится в виде тетрапиридината, приводит к изменению параметров спектров э.п.р. (рис. 1б). В области перпендикулярной ориентации разрешение линий д.с.т.с. от  $N^{14}$  ухудшается, по-видимому, из-за перекрытия спектров двух комплексов,

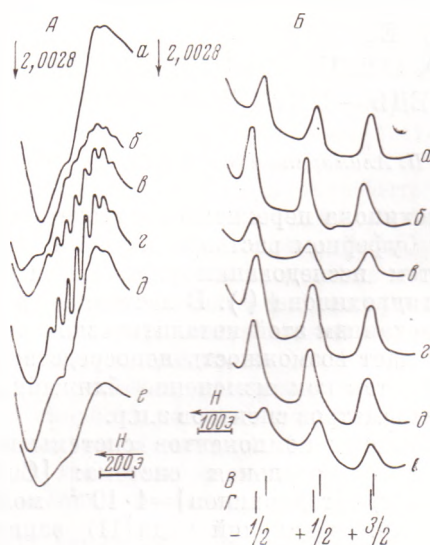


Рис. 1. Спектры э.п.р. смешанных комплексов меди(II),  $T = -150^\circ C$ ,  $pH = 7,8$ .  $a - [Cu] = 5 \cdot 10^{-4}$  мол/л,  $[пиридин] = 0,91$ ,  $[гидрохинон] = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $[H_2O_2] = 0,45$ , боратной буферный раствор;  $б$  — раствор  $a$  в отсутствие гидрохинона;  $в$  — раствор  $a$  в отсутствие  $H_2O_2$ ,  $г$  — раствор  $a$  в отсутствие гидрохинона и  $H_2O_2$ ,  $д$  — раствор  $a$  в отсутствие буферного раствора ( $pH = 7,8$ );  $e$  — раствор  $a$ , где  $[Cu] = 1 \cdot 10^{-4}$  мол/л.  $A$  — перпендикулярная область спектра э.п.р., внизу показана схема расположения линий параллельной области для  $m_z = +3/2, +1/2, -1/2$ ;  $B$  — смешанный комплекс  $Cu(II)$ , содержащий пиридин, перекись водорода, гидрохинон;  $\Gamma$  — тетрапиридинат  $Cu(II)$

имеющих близкие параметры спин-гамильтониана. В области параллельной ориентации спектр характеризуется параметрами  $g_{\parallel} = 2,261$  и  $A_{\parallel} = 177,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ; значения  $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$  в этом случае несколько ниже, чем  $g_{\parallel}$  и  $A_{\parallel}$  в тетрапиридинате меди ( $g_{\parallel} = 2,266$ ,  $A_{\parallel} = 184 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). По-видимому, перекись водорода не замещает молекул пиридина, а замещает один из внеплоскостных лигандов.

4. Только в случае одновременного совместного присутствия в растворе  $Cu(II)$  пиридина, гидрохинона,  $H_2O_2$  и боратного буфера при  $pH = 7,2$  образуется комплекс с параметрами  $g_{\parallel} = 2,287$  и  $A_{\parallel} = 173,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Увеличение значений  $g_{\parallel}$  и уменьшение  $A_{\parallel}$ , а также изменение числа линий д.с.т.с. от ядер  $N^{14}$  в области перпендикулярной ориентации дают основания утверждать, что происходит замещение одной молекулы пиридина на донорный атом кислорода молекул  $H_2O_2$  или гидрохинона. Параметры спектра э.п.р. этого комплекса очень близки к параметрам трипиридината  $Cu(II)$  в водно-метанольном растворе ( $g_{\parallel} = 2,287$ ,  $A_{\parallel} = 176 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ )<sup>(2)</sup>. Однако тот факт, что этот комплекс образуется в водном растворе меди(II), пиридина, гидрохинона и  $H_2O_2$ , позволяет предполагать, что в координационную сферу  $Cu(II)$  входят три молекулы пиридина, перекись водорода и гидрохинон. Комплекс  $Cu(II)$  с  $g_{\parallel} = 2,287$  и  $A_{\parallel} = 173,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  в водном растворе в отсутствие буферного раствора  $pH = 7,8$  не образуется (рис. 1б).

Уменьшение концентрации  $Cu(II)$  в растворе до  $1 \cdot 10^{-4}$  мол/л при неизменной концентрации остальных компонентов в модельной системе приводит также к тому, что образуется только один комплекс с  $g_{\parallel} = 2,287$  и  $A_{\parallel} = 176,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Этот комплекс устойчив при  $pH = 7,4$  в течение часа и быстро разрушается при увеличении  $pH$  до 8,2, что служит также дополнительным подтверждением. В последнем случае этот комплекс вначале переходит в комплекс с параметрами  $g_{\parallel} = 2,261$  и  $A_{\parallel} = 177,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , а приблизительно через 30 мин. превращается в тетрапиридинат меди,

вследствие ускорения реакции окисления гидрохинона перекисью водорода при увеличении рН.

Поскольку оптимальные условия протекания каталитической реакции и оптимальные условия образования смешанного комплекса с  $g_{11}=2,287$  и  $A_{11}=173,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  совпадают, можно предполагать, что этот комплекс каталитически активный и реакция окисления гидрохинона перекисью водорода идет через стадию образования этого активного комплекса.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
3 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Ф. Долманова, В. М. Пешкова, ЖАХ, 19, 297 (1964). <sup>2</sup> Kazuto Takimoto, Akinori Hasegawa, Masaji Miura, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, 35, № 3, 205 (1971).