

Химия

УДК 538.27+541.23.52.

С. К. ГРИГОРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ ГИДРОПЕРОКСИД КУМОЛА— Co^{2+}

В ПМР спектрах обнаружены парамагнитные сдвиги протонных сигналов гидропероксида в водной среде (концентрация ГПК > 97%) в присутствии Co^{2+} . Получены концентрационные зависимости наблюдаемых сдвигов. Определена константа комплексообразования между Co^{2+} и гидропероксидом.

В ранних работах [1—3] было показано каталитическое влияние ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) на кинетику реакций гидропероксида кумола (ГПК) с аминами в водных растворах (в отсутствие аминов ионы металлов каталитическую активность на распад гидропероксидов не проявляют).

В отличие от воды, в органических растворителях (например, в амидах) как в отсутствие, так и присутствии аминов, ГПК под действием ионов переходных металлов разлагается каталитически по радикально-цепному механизму [4—6].

На основании этих кинетических данных и данных исследований межмолекулярных взаимодействий, полученных ранее методом ПМР, было установлено, что в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{ГПК} + \text{А} + \text{Me}^{2+}$ существуют взаимодействия между отдельными компонентами, и определены значения констант комплексообразования некоторых из указанных бинарных систем [7—10]; из этих комплексов превалируют моноаминные комплексы металлов [10].

В органических средах (CCl_4 , CH_2Cl_2) методом ЯМР показано [11] комплексообразование между ГПК и некоторыми катионами металлов (Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mo^{4+} , Zn^{2+}) состава 1:1.

В настоящем сообщении приводятся данные относительно комплексообразования между ионом кобальта (Co^{2+}) и гидропероксидом кумола в водных растворах.

В наших исследованиях концентрация гидропероксида высока (не меньше 97%). Выбор таких концентраций ГПК обусловлен тем, что именно в этой области наблюдается отдельный сигнал от протона ООН группы гидропероксида. При меньшей концентрации ГПК имеют место слияния сигналов воды и ООН группы, что затрудняет заключение о непосредственном комплексообразовании Co^{2+} с ГПК. Однако следует отметить, что подобная система сходна со случаем в инертных растворителях.

Изучена концентрационная зависимость протонных сдвигов ГПК в присутствии малых добавок воды. По парамагнитным сдвигам определена константа комплексообразования между ГПК и Co^{2+} .

Измерения спектров ПМР проводились на спектрометре ЯМР Hitachi Perkin—Elmer—R20B на частоте 60 МГц при 34°.

Были использованы тщательно очищенные реагенты—ГПК и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Изменение концентраций гидропероксида проводилось в интервале 97—99%, концентрация иона Co^{2+} была $2,38 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рассчитанная на CoCl_2).

Для выяснения процесса комплексообразования между ГПК и Co^{2+} сперва был приготовлен водный раствор гидропероксида и сняты спектры этой системы.

При добавлении CoCl_2 в систему H_2O —ГПК происходит смещение сигнала в сторону сильного магнитного поля и одновременно уширение сигнала протона ООН группы ГПК, что указывает на образование парамагнитного комплекса Co^{2+} с гидропероксидом.

При изменении концентрации ГПК в интервале 97—99% (при постоянной концентрации Co^{2+}) разница химических сдвигов ООН группы $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$, где ν_2 —в присутствии, ν_1 —в отсутствие иона кобальта $\Delta\nu$ меняются от шести до одного Гц.

Исходя из полученных данных, можно определить константу комплексообразования $K_{\text{обp}}$ ГПК с Co^{2+} по следующей формуле [11, 12]:

$$\frac{\mu}{\delta} = \frac{1}{\alpha \cdot a} \cdot \frac{1}{K_{\text{обp}}} + \frac{[S]}{\alpha \cdot a},$$

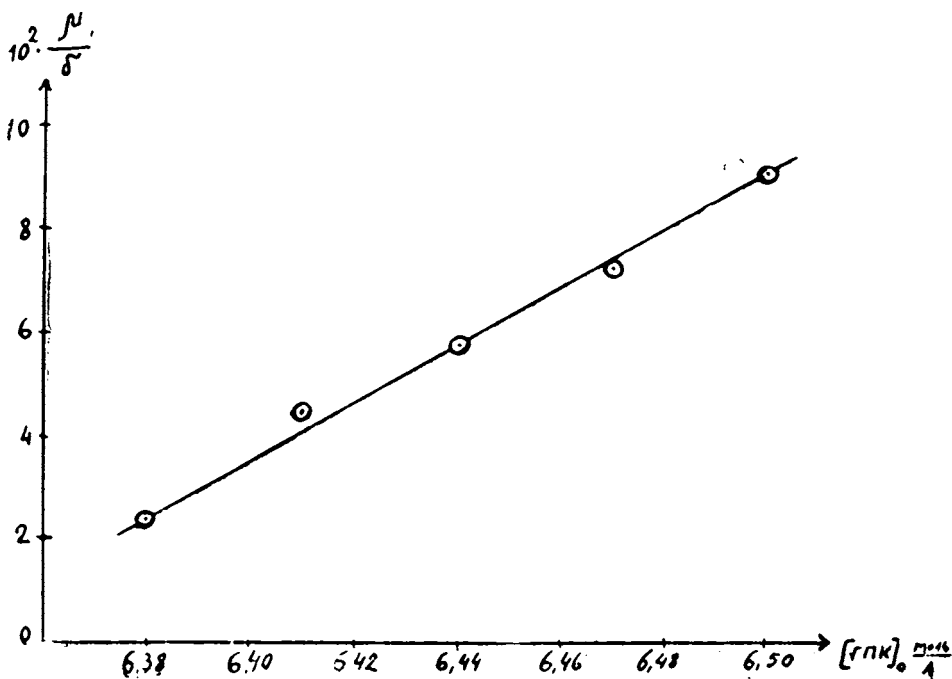


Рис. 1. Зависимость μ/δ от концентрации ROOH .

где μ —концентрация в *моль/л* парамагнитного вещества (в нашем случае Co^{2+}), $\delta = \frac{\Delta\nu}{60}$ — величина парамагнитного сдвига, выраженная в м. д., $[\text{S}]$ —концентрация гидропероксида в *моль/л*, $K_{\text{обр}}$ — константа равновесия комплексообразования ГПК с Co^{2+} , a —константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) в эрстедах при 304°K , $\alpha = 72,8$.

Это уравнение применимо, если $[\text{S}] \gg [\mu]$; в нашем случае это условие выполняется, так как $[\text{ГПК}]_0 \gg [\text{Co}^{2+}]_0$.

По графической зависимости (рис. 1) в координатах μ/δ от $[\text{ГПК}]_0$ можно рассчитать значение константы комплексообразования.

Как видно из этого рисунка экстраполяцией невозможно непосредственно определить величину отрезка на ординате, по этой причине мы, составляя два уравнения прямой линии, для определения $K_{\text{обр}}$ сделали математический подход. Например, решая следующие два уравнения: $2,38 = A + 6,38B$ и $4,00 = A + 6,41B$, получили $A = 342$ и $B = 54$, где

$$A = \frac{1}{a\alpha} \cdot \frac{1}{K_{\text{обр}}} \quad \text{и} \quad B = \frac{1}{a\alpha}.$$

Отсюда рассчитывается константа комплексообразования: $K_{\text{обр}} = 1,58 \cdot 10^{-1}$ (при 34°C); такие же значения получаются и для других случаев.

Кафедра физхимии

Поступила 12.02.1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян С. К., Бейлерян Н. М., Арм. хим. ж., 30, 634, 1977.
2. Григорян С. К., Арм. хим. ж., 31, 357, 1978.
3. Григорян С. К., Арм. хим. ж., 32, 87, 1979.
4. Григорян С. К., Варданян Е. Я., Мелконян Л. Г., Уч. зап. ЕГУ, 1, 48, 1974.
5. Григорян С. К., Варданян Е. Я., Уч. зап. ЕГУ, 2, 76, 1976.
6. Григорян С. К., Варданян Е. Я., Арм. хим. ж., 32, 254, 1979.
7. Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М., Григорян С. К., Ж. физ. хим., 51, 2385, 1977.
8. Маркарян Ш. А., Петросян Дж. А., Бейлерян Н. М., Ж. структурной химии, 19, 460, 1978.
9. Маркарян Ш. А., Григорян С. К., Бабаян М. А., Тер-Минасян Л. Е., Бейлерян Н. М., Уч. зап. ЕГУ, 1, 70, 1979.
10. Григорян С. К., Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М., Арм. хим. ж., 32, 516, 1979.
11. Свитыч Р. В., Бучаченко А. Л., Яблонский О. П., Петухов А. А., Беляев В. А., Кобяков А. К., Кинетика и катализ, 15, 1300, 1974.
12. Бучаченко А. Л., Вассерман А. Л., Стабильные радикалы, изд-во «Химия», стр. 310, М., 1973.

Ս. Կ. ԳՐԳԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴ— Co^{2+} ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ջրային միջավայրում պրոտոնային մագնիսական ռեզոնանսի սպեկտրերնեղում հայտնաբերված են հիդրոպերօքսիդի պրոտոնային ազդանշանային շեղումներ Co^{2+} իոնի ներկայությամբ: Ստացված է այդ շեղումների կախումը հիդրոպերօքսիդի կոնցենտրացիայից: Որոշված է Co^{2+} իոնի և հիդրոպերօքսիդի միջև կոմպլեքսագոյացման հաստատունը՝ $K=0,158$ (34°C):