

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 538.27.541.123.52

О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМАХ
ГИДРОПЕРЕКИСЬ+АМИН И ГИДРОПЕРЕКИСЬ+АМИН+Meⁿ⁺
В ВОДНЫХ СРЕДАХ

С. К. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 II 1980

На основании собственных и литературных данных рассмотрено комплексообразование в системе $H_2O + A + ROOH + Me^{n+}$. Методами ИК и ПМР спектроскопии показано образование различных бинарных комплексов между реагирующими компонентами и средой (водой). Определены значения констант комплексообразования в некоторых бинарных системах ($A + ROOH$, $A + Me^{n+}$, $ROOH + Me^{n+}$ и др.), хорошо коррелирующиеся с кинетическими данными.

Установлено, что в водных средах из указанных комплексов преобладают аминные комплексы ионов металлов $(AMe)^{n+}$.

Рис. 5, библиограф. ссылки 34.

Известны многочисленные работы [1—7] по кинетике образования и распада гидроперекисей в отсутствие и в присутствии ионов металлов в органических растворителях (гексан, циклогексан, бензол, хлорбензол и др.).

Настоящая работа отличается от указанных тем, что исследования проводились в воде. Этот выбор обусловлен важной ролью гидроперекисей и азотсодержащих соединений [8] в протекающих в водной среде жизненных процессах.

В настоящей статье рассматриваются вопросы, касающиеся межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования между гидроперекисями ($ROOH$), аминами (A), ионами металлов (Me^{n+} , и реакционной средой—водой.

В качестве гидроперекисей взяты гидроперекиси кумола и *трет*-бутила (ГПК и ГПТБ), катализаторов — Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и γ -аминов—триэтиламин (ТЭА), триэтанолламин (ТЭОЛА), диэтанолламин (ДЭОЛА) и др.

Цель этих исследований—выяснение путем сочетания указанных данных с данными кинетических измерений механизма распада ГП и окисления аминов ГП в водных растворах в отсутствие и в присутствии катионов переменной валентности, способных катализировать реакции амин—гидроперекись.

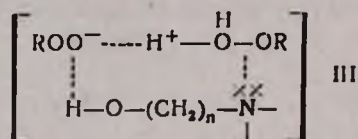
Исследования методами ИКС и ПМР (спектрометры ИКС-22 и «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B») показали образование промежуточных соединений—комплексов между бинарными компонентами.

Интересно отметить, что строение этих комплексов меняется в зависимости от характера, состава и концентрации компонентов.

а) О комплексах между $ROOH$ и А. Де ла Мар [9] показал, что при взаимодействии ГПК с амином в массе образуется комплекс I через водородную связь.

В работах [10, 11] показано, что в водных средах при взаимодействии гидроперекиси с амином образуется стехиометрический комплекс II иного строения (неводородная связь).

Образование комплекса II в водных растворах было установлено нами ранее также на основании кинетических данных [12]. Доказано образование комплекса III между димером ГП и молекулой аминокислота [12], что впоследствии подтверждено данными ИКС [13].



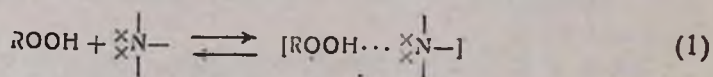
Образование комплексов в органических растворителях—бензоле, ацетоне, этаноле и других, показано методом ЯМР [14].

В этих работах исследованы химические сдвиги сигнала группы OOH ГП трет-бутила, трет-амила и кумола при комплексообразовании с протоноакцепторными соединениями—эфирами, кетонами, аминами. В зависимости от концентрации амина (ТЭА) существует три типа ассоциата (водородосвязанных комплексов между амином и ГПТБ) состава 1 : 1, причем в области малых концентраций амина преобладает

комплекс гидроперекись—гидроперекись: $ROOH \cdots OOR$, при промежуточных концентрациях амина—комплекс типа III, и в области высоких концентраций амина—комплекс, подобный II.

Из этих данных следует, что связь $O \cdots O$ гидроперекиси в комплексах с аминами ослаблена больше, чем в ассоциатах с другими протоноакцепторами (эфир, кетон), поэтому гидроперекиси в предельных углеводородах (130—140°) и воде (до 90°) термически устойчивы [12, 15], в то время как в присутствии аминов в водных растворах они распадаются уже при 30—40° [12].

Состав комплекса и константа комплексообразования между ГПК и ТЭА нами исследованы методом ПМР в водном растворе при 34° [16]. Состав его 1 : 1. Константа комплексообразования для взаимодействия



рассчитана по известному уравнению [17]

$$\frac{\Delta}{[D]_0} + K_p \Delta = K_p \Delta_0 \quad (2)$$

где Δ_0 —стандартная величина, представляющая собой разницу химических сдвигов ООН группы в комплексе и системе ROOH—циклогексан; $[D]_0$ —концентрация ГПК, причем $[D]_0 \ll [A]_0$; K_p —константа комплексообразования; Δ —разница химических сдвигов систем ГПК—ТЭА и ГПК—циклогексан, являющаяся мерой взаимодействия только

ROOH... $\begin{array}{c} | \\ \text{N} \\ | \end{array}$ ГПК была разбавлена инертным растворителем—циклогексаном.

Константа комплексообразования, определенная графически по рис. 1, оказалась равной $K_p = 16 \text{ л/моль}$ (34°).

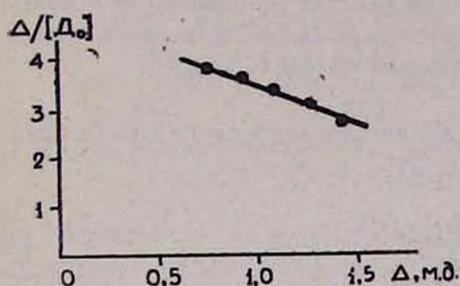


Рис. 1. Зависимость соотношений $\Delta/[D]_0$ от значений химических сдвигов протонов ООН группы ГПК.

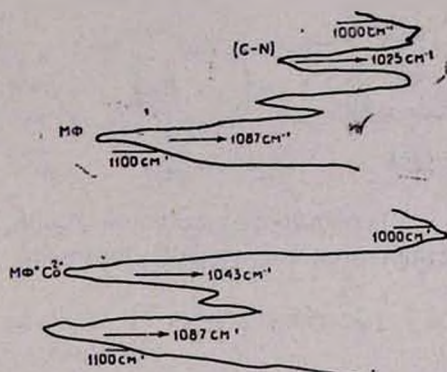


Рис. 2. ИК спектры МФ и МФ + Co^{2+} .

б) О комплексообразовании между амином и Me^{n+} . Известно, что термодинамически устойчивым аминатам меди или кобальта соответствует состав $(\text{MeA}_4)^{2+}$ [18]. Наши кинетические исследования показали, что распад ГП в присутствии А и Me^{n+} подчиняется уравнению первого порядка по А [19].

В соответствии с литературными данными [18, 20], проведенные нами спектроскопические (ИК, ЯМР) измерения показали комплексообразование между А и Me^{n+} (рис. 2, 3).

Из данных [21] следует, что наряду с комплексами составов $(\text{MeA}_4)^{2+}$ имеется комплекс состава 1:1 — $(\text{MeA})^{2+}$.

В работах [22, 23] методом ПМР в водных растворах исследованы парамагнитные сдвиги Me^{n+} в присутствии различных лигандов.

Спектры ЯМР координированных лигандов позволяют не только получить информацию о делокализации спиновой плотности по системе связей лиганда (структурная информация), но и определить константу равновесия и другие параметры [24].

В свете этого нами изучена концентрационная зависимость протонных сдвигов ТЭА в присутствии Ni^{2+} в водных растворах ТЭА, взятого в избытке [21]. По парамагнитным сдвигам определены величины

я знаки спиновой плотности на протонах ТЭА, а также константа комплексообразования между ТЭА и Ni^{2+} .

В исследованных растворах обнаружены парамагнитные сдвиги протонных сигналов метиленовых и метильных групп ТЭА. Одновременно с этим имеет место уширение и искажение мультиплетов этих групп (рис. 3). Известно, что уширение и смещение линий ЯМР свидетельствует о существовании в растворах лабильных парамагнитных комплексов [25]. Так как сигналы CH_2 и CH_3 -групп сдвигаются в сторону слабого магнитного поля, то очевидно, что на протоны этих групп попадает положительная спиновая плотность.

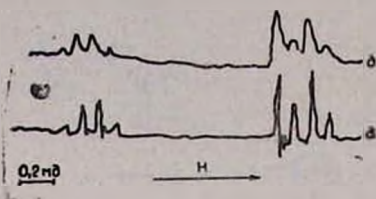


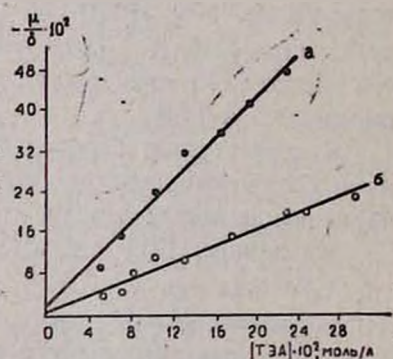
Рис. 3. Спектры ПМР водных растворов ТЭА в присутствии Ni^{2+} : а) 0,1 моль/л $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ в H_2O , б) то же с добавкой $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л Ni^{2+} ; синглетный сигнал принадлежит метильным протонам этанола $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

Зависимость смещений линий ЯМР от концентрации лиганда представляется следующей формулой [26, 27]:

$$-\frac{\mu}{\delta} = \frac{1}{aak} + \frac{S}{aa} \quad (3)$$

где μ — концентрация парамагнитного вещества (в нашем случае Ni^{2+}), моль/л; δ — величина парамагнитного сдвига, представляющая собой разницу сдвигов (м. д.) в присутствии и в отсутствие парамагнетика (Ni^{2+}), S — концентрация ТЭА, моль/л; K — константа равновесия комплексообразования, a — константа СТВ (ε) при 304°K , $a = 72,8$.

Рис. 4. Зависимость отношений μ/δ от концентрации ТЭА в воде: а) для CH_3 группы, б) для CH_2 группы.



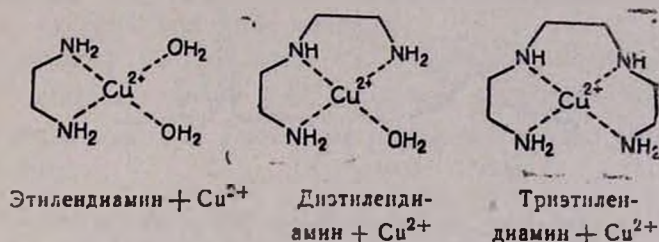
Уравнение применимо при $[S] \gg [\mu]$. В нашем случае это условие выполняется. Из графического анализа зависимости μ/δ от $[\text{ТЭА}]$ (рис. 4) определены константы СТВ на метиленовых и метильных протонах ТЭА: $a_{\text{CH}_2}^H = +0,02 \varepsilon$ и $a_{\text{CH}_3}^H = +0,008 \varepsilon$; $K = 1,32 \cdot 10^3 \text{ л/моль}$.

Из сравнения полученного значения константы комплексообразования $K_{\text{обp}} = 1,32 \cdot 10^3$ с аналогичными комплексами для Cu^{2+} $K = 2,6$.

$\cdot 10^4$ и $K = 6,1 \cdot 10^{15}$ [28] следует, что комплекс $(NiTЭA)^{2+}$ менее прочный.

Интересно отметить, что указанный комплекс, в отличие от аналогичных аминных комплексов $(MeA)^{2+}$ других катионов, не проявляет каталитической активности для распада ГПК и ГПТБ в водной среде [29].

По видимому, при этом немаловажную роль играет также наличие свободных орбиталей в хелатном комплексе. Так, оказывается, что для проявления полной каталитической активности хелатов Cu^{2+} с диаминами в них должны быть две свободные орбитали. Хелаты Cu^{2+} , в которых все орбитали заняты, совершенно неактивны [30], что наглядно видно при сравнении диаминовых хелатов меди, схемы которых приведены ниже.



Активность на распад $ROOH$ или $HOON$ уменьшается в последовательности $ен-Cu^{2+} \gg$ $диен-Cu^{2+} >$ $триен-Cu^{2+} \rightarrow 0$.

в) О комплексообразовании $ROOH$ с Me^{n+} . Образование комплекса между гидроперекисью и ионами металлов в органических средах хорошо известно [31, 32].

Например, в работе [27] методом ЯМР установлено образование комплексов между ионами металлов (Ni^{2+} , Mn^{2+} и др.) и ГПТБ в CCl_4 и CH_2Cl_2 .

Исследования межмолекулярных взаимодействий между $ROOH$ и Me^{n+} в водных растворах проведены впервые нами. Присутствие воды осложняет процесс комплексообразования между отдельными компонентами, особенно сильно это проявляется для $ROOH$ и Me^{n+} . При очень высоких концентрациях воды становится практически невозможным установить взаимодействие между $ROOH$ и Me^{n+} , т. к. происходит слияние сигналов протонов гидроперекиси и воды. Однако несмотря на это, нами сделана попытка исследовать комплексообразование для системы ГПК— Co^{2+} уже при низких концентрациях воды. Полученные данные дают возможность количественно оценить межмолекулярное взаимодействие между $ROOH$ и Me^{n+} в водных растворах.

Изучена концентрационная зависимость протонных сдвигов ГПК в водных растворах при избытке гидроперекиси ($>97\%$). По парамагнитным сдвигам определена константа комплексообразования между ГПК и Co^{2+} . Спектры приведены на рис. 5.

Константа устойчивости комплекса $ROOH-Co^{2+}$ в этом случае также рассчитана по формуле (3), она оказалась равной $K_{обp} = 1,58 \cdot 10^{-1}$ (34°).

Необходимо отметить, что наряду с исследованием комплексообразования между бинарными компонентами, отмеченными выше, методом ПМР изучалось взаимодействие отдельных компонентов с водой (среда) $\text{ROOH} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{A} + \text{H}_2\text{O}$.

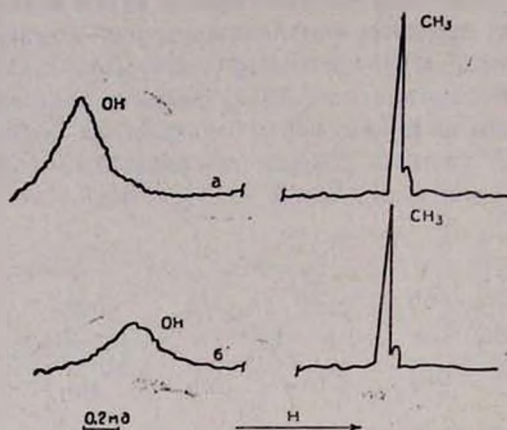


Рис. 5. Спектры ПМР водных растворов ГПК в присутствии Co^{2+} : а) система ГПК + H_2O , б) то же самое с добавкой 10^{-3} моль/л Co^{2+} .

При добавлении воды к гидроперекиси благодаря образованию водородной связи между ROOH и H_2O [33] происходит медленное смещение сигнала группы OOH гидроперекиси в сторону слабого магнитного поля. Рассчитаны константа скорости распада и время жизни образовавшегося комплекса $[\text{ROOH} \cdots \text{OH}_2]$, которые составляют $K = 8,5 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $\tau = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ c}$.

Образование водных ассоциатов димера ГПГБ при комнатных условиях показано методом ИКС [13]. Установлено также [34], что в водных растворах ТЭА происходит образование аминных ассоциатов воды.

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴ + ԱՄԻՆ
ԵՎ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴ + ԱՄԻՆ +- Mn^{n+} ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ
ՄԻՋՄՈՆԻԿՈՒԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ստացված և գրականական տվյալների հիման վրա քննարկվել են կոմպլեքսագոյացումները $\text{H}_2\text{O} + \text{A} + \text{ROOH} + \text{Me}^{n+}$ համակարգում:

ԻկՍ, ՊՄՌ մեթոդներով ցույց են տրված նշված կոմպոնենտների միջև տարբեր բինար կոմպլեքսների առաջացումը:

Որոշվել են որոշ բինար համակարգերում ($\text{ROOH} + \text{A}$, $\text{ROOH} + \text{Me}^{n+}$, $\text{A} + \text{Me}^{n+}$ և այլն) կոմպլեքսագոյացման հաստատունների արժեքները, որոնք լավ համընկնում են կինետիկորեն ստացված տվյալների հետ:

Հաստատվել է, որ վերը նշված համակարգում հիշատակված կոմպլեքսներին զերակշռում են մետաղ-իոնների ամինային կոմպլեքսները:

ON THE INTERMOLECULAR INTERACTION BETWEEN HYDROPECOXIDE-AMINE AND HYDROPEROXIDE-AMINE-METAL SYSTEMS IN AQUEOUS MEDIA

S. K. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The complex formation in $H_2O + A + ROOH + Me^{n+}$ systems has been discussed. The formation of different binary complexes has been determined using IR and PMR methods.

The stability constant values of $ROOH + A$, $ROOH + Me^{n+}$ and $A + Me^{n+}$ complexes are in good agreement with kinetic data.

The complexes of $A + Me^{n+}$ are predominant in the above mentioned binary mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Богуславский, Усп. хим., 34, 1199 (1965).
2. J. A. Skarp, J. Chem. Soc., 1957, 2026.
3. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 29, 1409 (1960).
4. И. П. Скипида, Усп. хим., 44, 1730 (1975).
5. Harold E. De La Mare, Jay K. Kachl, Frederick F. Rust, J. Am. Chem. Soc., 85, 1437 (1963).
6. Э. В. Стерн, Усп. хим., 42, 232 (1973).
7. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, Изд. «Химия», М., 1969.
8. Тезисы зонального симпозиума «Биология этаноламина и его применение в народном хозяйстве», Изд. ЦК КП Армении, Ереван, июль, 1974.
9. Harold E. De La Mare, J. Org. Chem., 25, 2114 (1960).
10. О. А. Чалтыкян, А. А. Мартиросян, О. В. Варданян, Арм. хим. ж., 26, 269 (1973).
11. О. А. Чалтыкян, О. А. Варданян, А. Т. Алоян, ЖФХ, 46, 624 (1972).
12. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалцыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 245 (1964).
13. А. А. Мартиросян, Канд. дисс., Ереван, 1973, стр. 115.
14. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Нефтехим., 11, 926 (1971); Усп. хим., 41, 1260 (1972).
15. M. Karach, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 16, 113 (1951).
16. С. К. Григорян, Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 516 (1979).
17. Экспериментальные методы химической кинетики, под ред. Н. М. Эмануэля, Г. Б. Сергеева, Изд. «Высшая школа», М., 1980, стр. 266.
18. Я. Бьеррум, Образование аминных комплексов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961, стр. 108, 206.
19. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).
20. Тезисы докладов III Всесоюзн. совещ. по химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца, Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1974.
21. Ш. А. Маркарян, С. К. Григорян, М. А. Бабалян, Л. Е. Тер-Минасян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 7, 71 (1979).
22. P. Mignot, T. Ph. Grivet, J. Chem. Phys., 45, 261 (1976).

23. А. А. Обыкновенный, О. Н. Бельченко, П. В. Счастнев, Р. Э. Сагдеев, А. В. Душкин, В. А. Беляев, ЖСХ, 17, 620 (1976).
24. Р. В. Свистыч, Н. Н. Ржевская, О. П. Яблонский, А. Л. Бучаченко, А. А. Петухов, В. А. Беляев, Кин. и кат., 18, 76 (1977).
25. Д. Р. Итон, В. Д. Филипс, ЖСХ, 9, 153 (1968).
26. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1973.
27. Р. В. Свистыч, А. Л. Бучаченко, О. П. Яблонский, А. А. Петухов, В. А. Беляев, А. К. Кобяков, Кин. и кат., 15, 1300 (1974).
28. M. Gibaud, Can. Rev. Acad. Sci., 238, 1127 (1954); РЖХ, 1, 353 (1955); R. Franzen, V. Ke. M. Grlev, D. Trivitch, J. Am. Chem. Soc., 77, 2996 (1955).
29. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 87 (1979).
30. Неорганическая биохимия, под ред. Эйхгорна, Изд. «Мир», М., 1978, т. II, стр. 88.
31. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 152, 164.
32. И. В. Захаров, В. Я. Шляпихин, ДАН СССР, 150, 1069 (1963).
33. Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, ЖФХ, 51, 2385 (1977).
34. Ш. А. Маркарян, Дж. А. Петросян, Н. М. Бейлерян, ЖСХ, 19, 460 (1978).