

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ
БУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С КОМПЛЕКСАМИ
СТЕАРАТОВ Co (II) и Mn (II) С ФЕНАНТРОЛИНОМ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Л. А. ТАВАДЯН, В. А. МАРДОЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VII 1985

В температурном интервале 210—253 К кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов измерены константы скорости реакции третбутилпероксильных радикалов с комплексами стеаратов Co (II) и Mn (II) с *орто*-фенантролином в смеси гептана и бутилового спирта (20 : 1). Получены соответственно следующие выражения для констант скорости данных реакций:

$$\lg k_{\text{Co(II)}} = (5,3 \pm 0,4) - (1,8 \pm 0,3)/\theta$$

$$\lg k_{\text{Mn(II)}} = (4,9 \pm 0,5) - (2,0 \pm 0,4)/\theta$$

где $\theta = 2,303 RT$ ккал/моль.

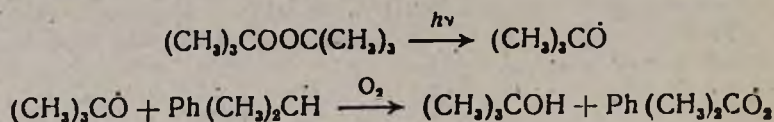
Определено отношение стехиометрических коэффициентов реагентов брутто-реакции: $f = \nu_{\text{RO}}/\nu_{\text{Mn}} + 2$. Для комплексов стеаратов Co (II) и Mn (II) с *орто*-фенантролином оно равно соответственно $0,20 \pm 0,03$ и $0,18 \pm 0,04$. Рассмотрен механизм взаимодействия третбутилпероксильных радикалов с вышеуказанными комплексами.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Для детализации механизма и количественного изучения процессов окисления органических веществ в жидкой фазе необходимо непосредственное измерение констант скоростей реакций с участием ведущих активных центров—пероксильных радикалов, в частности, реакции пероксильных радикалов с ионами металлов, играющей важную роль в катализе и ингибировании окислительных процессов [1, 2]. Определение констант скорости реакции пероксильных радикалов с ионами металлов известными методами формальной кинетики цепной иницированной реакции [1] во многих случаях затруднительно вследствие участия ионов металлов практически во всех стадиях окислительной реакции. Данные об аррениусовских параметрах констант скорости этих реакций прямым измерением их значений в литературе практически отсутствуют [3].

В настоящей работе, используя кинетический метод ЭПР с импульсным введением реагентов [4, 5] и метод стационарной фотохимии, исследовано взаимодействие третбутилпероксильных радикалов с комплексами *орто*-фенантролина со стеаратами ионов Co (II) и Mn (II). Рассмотрен механизм вышеуказанных реакций.

Экспериментальная техника кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов, с помощью которого определены значения констант скорости и отношение стехиометрических коэффициентов реагентов реакции третбутилпероксильных радикалов с некоторыми комплексами металлов переменной валентности, описана в работе [5]. Источником третбутилпероксильных радикалов служил раствор третбутилгидропероксида с концентрацией $2 \cdot 10^{-3} + 10^{-2}$ моль/л. Для исследования химических превращений в реакции пероксильных радикалов изопропилбензола с комплексом стеарата Со (II) с орто-фенантролином раствор, содержащий источник пероксильных радикалов и комплекс Со (II) с орто-фенантролином, облучался светом $\lambda > 320$ нм. Кумилпероксильные радикалы генерировались при фоторазложении третичного бутилпероксида с концентрацией 10^{-2} моль/л в смеси изопропилбензол-хлорбензол (1:1) в атмосфере кислорода:



Спектры поглощения комплексов Со (II) и Со (III) с орто-фенантролином в ультрафиолетовой и видимой областях сняты с помощью спектрометра СФ-26. Характерное поглощение для комплекса Со (III) с орто-фенантролином соответствует длине волны $\lambda = 590$ нм.

Гептан, хлорбензол, изопропилбензол очищены стандартными методами [6]. Содержание основных продуктов в третичном бутилпероксиде составляет 97%.

Результаты и их обсуждение

Стеараты Со (II), Сг (II), Ni (II), Мп (II), Cu (II), Zn (II) и ацетилацетонаты Со(III), Fe (II), Cu (II) проявляли слабую активность при взаимодействии с третбутилпероксильными радикалами. Для стеарата Со (II) и его комплекса с орто-фенантролином показано, что присутствие в реакционной системе третбутилпероксильных радикалов не приводит к изменению вида и интенсивности спектров в видимой и УФ областях. Оцененная верхняя граница значений эффективных констант скорости реакции, определенная по падению концентрации третбутилпероксильных радикалов в реакции с вышеуказанными металлокомплексами, составляет 50 л/моль·с при $T = 250$ К. При введении в реакционную систему активатора—орто-фенантролина только для стеаратов Мп (II) и Со (II) величина константы скорости реакций превзошла вышеуказанную величину для верхнего предела, что позволило более детально изучить их реакции с третбутилпероксильным радикалом.

На рис. 1 приведена типичная кинетика взаимодействия третбутилпероксильных радикалов с ионами металлов, в частности, с комплексом стеарата Со (II) с орто-фенантролином. Скорость падения концентрации третбутилпероксильных радикалов при их взаимодействии с комплек-

сами стеаратов Мп (II) и Со (II) с *орто*-фенантролином пропорциональна концентрациям иона металла Мп (II) и третбутилпероксильных радикалов ($\text{RO}_2^\cdot$).

$$-d[\text{RO}_2^\cdot]/dt = k_{\text{эф}} [\text{RO}_2^\cdot] [\text{Me (II)}]$$

Константы скорости третбутилпероксильных радикалов с комплексами стеаратов Мп (II) и Со (II) с *орто*-фенантролином, измеренные в интервале температур 210–253 К при $[\text{Me}^{+2}]/[\text{o-фен}] = 0,4$, имеют следующие значения:

$$\lg k_{\text{Со(II)}} = (5,3 \pm 0,4) - (1,8 \pm 0,3)/\theta,$$

$$\lg k_{\text{Мп(II)}} = (4,9 \pm 0,5) - (2,0 \pm 0,4)/\theta,$$

где $\theta = 2,303 \text{ RT}$ ккал/моль. Растворителем является смесь гептана и бутилового спирта в соотношении 20 : 1.

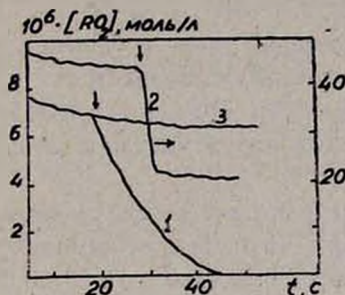


Рис. 1. Кинетическая кривая (1) расходования третбутилпероксильного радикала при взаимодействии с комплексом стеарата Со (II) с *орто*-фенантролином, кривая титрования (2) пероксильных радикалов комплексом стеарата Со (II) с *орто*-фенантролином, кинетическая кривая (3) расходования третбутилпероксильного радикала при введении растворителя, не содержащего комплекса стеарата Со (II) с *орто*-фенантролином. Растворитель — смесь гептана с *н*-бутиловым спиртом (20 : 1). $T = 231$ и 220 К, $\text{Co(St)}_2 = 2,4 \cdot 10^{-5}$ М и $1,25 \cdot 10^{-4}$ М в случаях (1) и (2), соответственно. $[\text{Co (II)}]/[\text{o-фен}] = 0,4$. Стрелкой отмечен момент введения раствора реагента.

В УФ спектрах *орто*-фенантролина обнаружено смещение ветви $\lambda = 300$ нм в длинноволновую область $\lambda = 330$ нм при введении стеарата Со (II), что указывает на образование комплекса между ними. Как видно из зависимости $K_{\text{эф}}$ от отношения $[\text{o-фен}]/[\text{Me}^{+2}]$ (рис. 2), активным соединением, взаимодействующим с пероксильным радикалом, является комплекс иона металла с *орто*-фенантролином состава 1 : 1. Дальнейшее увеличение концентрации *орто*-фенантролина не влияет ни на величину определяемой константы скорости реакции, ни на вид спектра поглощения комплекса. Видимо, независимо от отношения $[\text{o-фен}]/[\text{Me (II)}]$ в смеси главным образом присутствуют комплексы Со (II) с *орто*-фенантролином только состава (1 : 1).

В реакции третбутилпероксильного радикала с комплексом Со (II) с *орто*-фенантролином наблюдали превращение Со (II) в Со (III), и раствор быстро окрашивался в зеленый цвет. Отдельно показано, что гидро-

пероксид третбутила, который присутствует в реакционной системе в количествах 10^{-3} – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в условиях проводимых экспериментов, практически не вступает в химическую реакцию с Co (II).

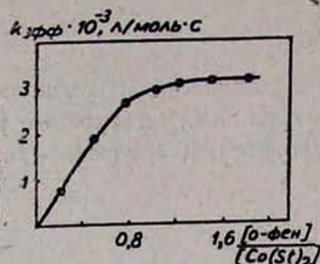
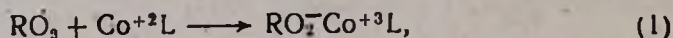


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости реакции третбутилпероксильного радикала с комплексом стеарата Co (II) с *орто*-фенантролином от отношения $[o-фен]/[Co(II)]$. Растворитель — смесь гептана с *н*-бутиловым спиртом (20:1), температура реакции $T = 220$ К. $[Co(II)] = 2,4 \cdot 10^{-5}$ М.

Переход Co (II) в Co (III) указывает на то, что реакция протекает с переносом электрона от иона металла к пероксильному радикалу



где L — лигандное окружение иона кобальта.

В пользу реакции с переносом электрона указывает также тот факт, что наиболее активными в реакции с третбутилпероксильными радикалами были комплексы ионов металлов с большей способностью к окислению.

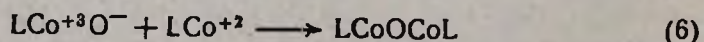
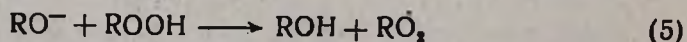
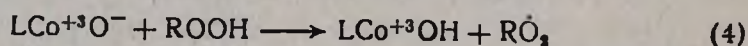
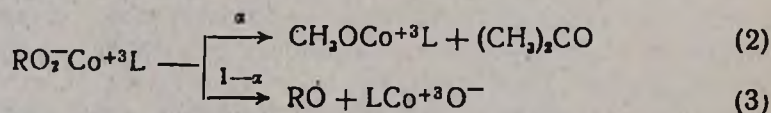
Отношения стехиометрических коэффициентов f брутто-реакции, измеренные по методике [5] (рис. 1) для комплексов Co (II) и Mn (II) с *орто*-фенантролином, равны 0,20+0,03 и 0,18+0,04, соответственно.

$$f = \nu_{RO_2} / \nu_{Me^{+2}} = \Delta [RO_2] / [Me^{+2}]_0,$$

где $[M^{+2}]_0$ — исходная концентрация комплекса металла; $\Delta [RO_2]$ — изменение концентрации третбутилпероксильных радикалов в процессе реакции. Величина f не зависит от отношения $[Me(II)]/[o-фен]$.

Значения $f < 1$ были получены также при взаимодействии третбутилпероксильных и цианизопропилпероксильных радикалов с ацетилацетонатом Co (II) [3, 7]. Значение $f < 1$ не связано с неполным участием ионов Co (II) в реакции, поскольку экспериментально установлено полное превращение Co (II) в Co (III) при условии, что $[Co(II)]_0 < [RO_2]_0$.

Низкое значение f указывает на лабильность структуры (1), которая быстро распадается с образованием активных частиц, трансформирующихся в пероксильный радикал. Дальнейшие превращения можно представить совокупностью следующих реакций:



Состав продуктов реакции пероксильного радикала изопропилбензола, подобного по строению третбутилпероксильным радикалам с комплексом Co (II) с *орто*-фенантролином, указывает на доминирование превращения структуры (1) по реакции (3). Образующийся в реакции (3) алкоксильный радикал с константой скорости $k=4 \cdot 10^6$ л/моль·с [8] очень быстро взаимодействует с гидропероксидом по реакции (5), регенерируя третбутилпероксильный радикал, что приводит в конечном счете к наблюдаемым значениям $f < 1$.

Таким образом, в цепной реакции окисления органических соединений комплексы Co (II) могут участвовать в стадиях гибели и продолжения цепи соответственно по реакциям (2) и (3).

Согласно вышеприведенной схеме реакций, используя принцип квазистационарности для структуры (1), $RO\cdot$, $LCo^{+3}O^-$ имеем:

$$-d[RO_2]/dt = \left(ak_1 - \frac{(1-\alpha)k_1k_4[ROOH]}{k_6[Co^{+2}] + k_4[ROOH]} \right) [RO_2][Co^{+2}] \quad (7)$$

$$f_A = d[RO_2]/d[Co^{+2}] =$$

$$= \frac{ak_1 - (1-\alpha)k_1k_4[ROOH]/(k_6[Co^{+2}] + k_4[ROOH])}{k_1 + (1-\alpha)k_1k_4[Co^{+2}]/(k_6[Co^{+2}] + k_4[ROOH])} \quad (8)$$

Условия $\alpha < 0,5$, $d[RO_2]/dt < 0$, а также экспериментальное наблюдение независимости значений f и $d[RO_2]/dt$ от концентраций гидропероксида в пределах $10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л указывают на наличие соотношения $k_4[ROOH] \ll k_6[Co^{+2}]$. Таким образом, частица $LCo(III)O^-$ главным образом участвует в рекомбинации с Co (II) по реакции (6). Тогда

$$-d[RO_2]/dt = ak_1[RO_2][Co^{+2}] \quad (9)$$

$$f_A = \alpha/(2-\alpha) \quad (10)$$

Из уравнения (9) следует, что спад концентрации третбутилпероксильных радикалов в реакции с комплексом стеаратов Co (II) и Mn (II) с *орто*-фенантролином обусловлен реакцией (2), приводящей к образованию молекулярных продуктов, т. е. $k_{эфф} = k_2$.

Таблица

Продукты реакции пероксильного радикала изопропилбензола с комплексом Co (II) с *орто*-фенантролином состава 1:1.

$[Co(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л., $[(CH_3)_3COOC(CH_3)_2]_0 = 10^{-2}$ моль/л.,

$[O_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л., концентрации изопропилбензола и хлорбензола равны 3,5 и 4,9 моль/л. соответственно, $\lambda > 320$ нм

Время реакции, t, с	Ацетофенон ($>O=O$) $\times 10^4$ мол/л	Метилфенилкарбинол ($+OH$) $\times 10^4$ моль/л	$[>C=O]/[+OH]$
45	1,0	2,5	0,4
90	2,1	5,3	0,4

Учитывая, что $W_{>CO}/W_{+OH} = 0,4$ (табл.), из уравнения (10) получим $f_A = 0,17$. Рассчитанное значение f_A находится в хорошем согласии с экспериментально определенным значением f . Из значения f_A можно вычислить значения

$$k_1 = k_{\text{эф}}(f + 1)/2.$$

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՈՔՍԻԼԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԵՎ Co (II) ՈՒ Mn (II)-Ի ՍՏԵԱՐԱՏՆԵՐԻ ՕՐՏՈ-ՖԵՆԱՆՏՐՈԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԻՆԵՏԻԿ ԷՊՈՒ ՄԵԹՈԴՈՎ

Լ. Ա. ԲԱՎԱԴՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՐԴՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ռեազենտների իմպուլսային ներարկումով կինետիկ էպոու մեթոդի օգնությամբ 210—253 Կ շերմաստիճանային տիրույթում չափված են երրորդային բուտիլպերօքսիլային ռադիկալների և Co (II) ու Mn (II)-ի ստեարատների օրտո-ֆենանտրոլինային կոմպլեքսների փոխազդեցության ռեակցիաների արագության հաստատունները: Նշված ռեակցիաների արագության հաստատունների համար ստացվել են համապատասխանաբար հետևյալ արտահայտությունները՝

$$\lg k_{\text{Co(II)}} (5,3 \pm 0,4) - (1,8 \pm 0,3)/\theta,$$

$$\lg k_{\text{Mn(II)}} (4,9 \pm 0,5) - (2,0 \pm 0,4)/\theta,$$

որտեղ $\theta = 2,303 RT$ կկալ/մոլ:

Ստացվել է ռեազենտների բրուտո-ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ գործակիցների հաճախությունը: Այն Co (II)-ի և Mn (II)-ի ստեարատների օրտո-ֆենանտրոլինային կոմպլեքսների համար համապատասխանաբար հավասար է $0,20 \pm 0,03$ և $0,18 \pm 0,04$:

Դիտարկված է երրորդային բուտիլպերօքսիլային ռադիկալների և վերը նշված կոմպլեքսների փոխազդեցության մեխանիզմը:

INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN TERT-BUTYL PEROXY RADICALS AND COMPLEXES OF ORTHO-PHENANTROLINE WITH Co (II) AND Mn (II) STEARATES IN THE LIQUID PHASE BY A KINETIC ESR METHOD

L. A. TAVADYAN, V. A. MARDOYAN and A. B. NALBANDYAN

The rate constants of the reactions between tert-butyl peroxy radicals and complexes of Co (II) and Mn (II) stearates with ortho-phenantrolin in a mixture of heptane and butyl alcohol (20:1) have been measured by a kinetic ESR method with impulsive injection of reagents at a temperature interval of 210—253 K. The following expressions for the rate constants of the noted reactions have been obtained, respectively:

$$\lg k_{\text{Co(II)}} = (5,3 \pm 0,4) - (1,8 \pm 0,3)/\theta$$

$$\lg k_{\text{Mn(II)}} = (4,9 \pm 0,5) - (2,0 \pm 0,4)/\theta$$

where $\theta = 2,303 RT$ kcal/mol.

The ratios of the stoichiometric coefficients of the overall reaction have been determined: $f = \nu_{\text{RO}_2} / \nu_{\text{Me}^+2}$ for the complexes of Co(II) and Mn(II) stearates with ortho-phenantroline are equal to $0,20 \pm 0,03$ and $0,18 \pm 0,04$, respectively. The mechanism of the interaction of tert-butyl peroxy radicals with the above-mentioned complexes has been discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 186.
2. Эмануэль Н. М., Гал Д. — Окисление этилбензола. М., Наука, 1984, с. 293.
3. Howard J. A., Tong S. B. — Can. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 1962.
4. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 53, № 5, с. 1143.
5. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Химическая физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.
6. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 441.
7. Щедрин В. П., Денисов Е. Т. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1428.
8. Howard J. A., Ingold K. U. — Can. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3797.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 143—147 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ФОСФОПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

III. ГИДРАТАЦИЯ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ
ФОСФОПОЛУГИДРАТА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3

Г. О. ГРИГОРЯН, А. П. ЗАХАРОВА, Л. Г. БАГИНОВА, Л. А. ГЮЛАМИРЯН,
А. Н. АЗНАУРЯН, А. Б. МУРАДЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1984

Изучен процесс гидратации медленно гидратирующегося фосфополугидрата сульфата кальция (МГФП) в присутствии фосфорной кислоты, моно-, дикальцийфосфатов и карбоната кальция.

Установлено, что H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются замедлителями процесса гидратации, а CaCO_3 в зависимости от продолжительности выдерживания может служить и ускорителем гидратации.

Рис. 5, библи. ссылок 6.

В работе [1] нами было изучено влияние щелочей на гидратацию МГФП.

О роли фосфорной кислоты и ее солей в процессе гидратации фосфополугидрата сульфата кальция в литературе имеются противоречивые данные. В работе [2] при изучении механизма гидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$,