

Химия

Ս. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Տ. Կ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ,
Լ. Ե. ԹԵՐ-ՄԻՆԱՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРИЭТИЛАМИНА
С Ni (II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ЯМР

Обнаружены парамагнитные сдвиги протонных сигналов триэтиламина в водных растворах в присутствии Ni (II). Получены концентрационные зависимости наблюдаемых сдвигов. По полученным данным сделан вывод о причине некаталитического действия Ni (II) на кинетику реакции гидроперекиси кумола с аминами в водных растворах.

В работах [1—3] было показано каталитическое влияние переходных металлов на кинетику реакций гидроперекиси кумола с аминами в водных растворах. Из этих кинетических данных было заключено, что между ионами металлов и аминами идет комплексообразование, проявляющее каталитическую активность на распад гидроперекиси. Данные, полученные методом ЯМР о комплексообразовании между ионами металлов и аминами, очевидно, помогут более детально разобраться в механизме и кинетических закономерностях указанных систем.

В [4, 5] широко рассмотрены возможности исследования методом ЯМР в системах ионы переходных металлов—лиганды в водных растворах. Известно, что исследование парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР координированных лигандов позволяет получить информацию не только о делокализации спиновой плотности по системе связей лиганда (структурная информация), но и определить константу равновесия, теплоту комплексообразования, т. е. термодинамические и кинетические параметры [6].

Настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования между Ni (II) и триэтиламином (ТЭА) в водной среде. Изучена концентрационная зависимость протонных сдвигов ТЭА в растворах с их избытком. По парамагнитным сдвигам определены величины и знаки спиновых плотностей на протонах ТЭА, а также константа комплексообразования.

Измерения спектров ПМР проводили на спектрометре ЯМР Hitachi-Perkin-Elmer—20-В на частоте 60 мгц. Температура измерений $\pm 34^\circ$. Внутренним стандартом служит третбутилспирт [4]. Исследуемые реагенты тщательно очищены. Концентрация металла в растворах варьировалась в интервале от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В этих условиях наблюдается быстрый обмен между связанными в комплексе и свободными молекулами ТЭА.

В исследованных растворах ($C_{\text{ТЭА}} = 0,05 \div 0,35$ моль/л и $C_{\text{Ni}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-3}$ м/л) обнаружены парамагнитные сдвиги протонных сигналов метиленовых и метильных групп ТЭА в сторону слабого поля. Причем

величина сдвига метиловых групп больше величины сдвига метильной группы. Одновременно с этим имеют место уширение и искажение мультиплетов этих групп (рис. 1.) Хорошо известно, что уширение и сме-

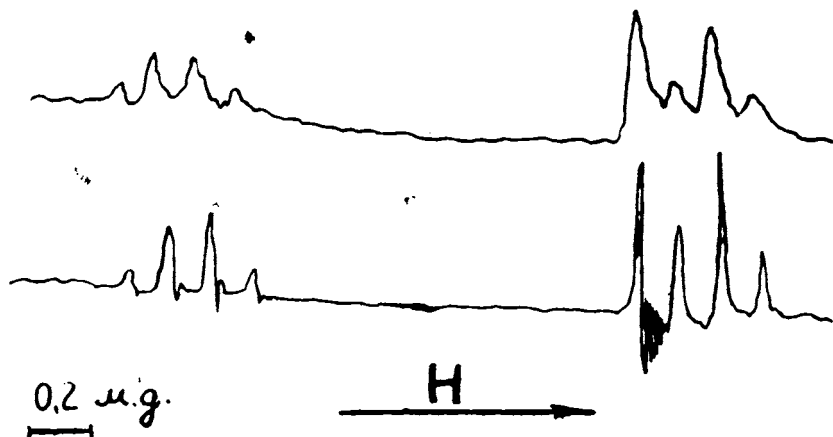


Рис. 1. Спектры ПМР водных растворов триэтиламина в присутствии Ni (II):
 а) 0,1 моль/л $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ в H_2O ,
 б) то же с добавкой $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л Ni^{2+} ,
 синглетный сигнал принадлежит метильным протонам эталона $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

щение линий ЯМР свидетельствуют о существовании в растворах лабильных парамагнитных комплексов [7]. Так как сигналы CH_2 и CH_3 групп сдвигаются в сторону слабого поля, то очевидно, что на протоны этих групп попадает положительная спиновая плотность. Следует отметить, что парамагнитные сдвиги лигандов для комплексов Ni (II) имеют в основном контактный (изотропный) характер. Зависимость смещений линий ЯМР от концентрации лиганда в преобразованной форме представляется следующим образом [8, 9]:

$$\frac{\mu}{\delta} = -\frac{1}{\alpha \cdot a} \left(\frac{1}{K} + S \right),$$

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

Это уравнение применимо, если $[S] \gg [\mu]$. Так как в нашем случае выполняется это условие $[\text{ТЭА}] \gg [\text{Ni}^{2+}]$, то для расчета констант СТВ и константы равновесия комплексообразования экспериментальные данные были обработаны по этому уравнению.

На рис. 2 представлена зависимость μ/δ от концентрации ТЭА для CH_3 и CH_2 групп.

Из графического анализа рис. 2 определена константа СТВ на метиленовых и на метильных протонах ТЭА. Получены $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = +0,02$, и $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = +0,008$, а $K = 1,3 \cdot 10^2$ л моль.

Известно, что в водных растворах происходит медленное образование осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из аминных комплексов Ni^{2+} [10]. Поэтому, чтобы

уменьшить возможные ошибки при расчетах константы комплексообразования, спектры ПМР нами были сняты сразу после смешивания компонентов. Однако ввиду этого обстоятельства следует отметить, что вычисленное значение $K_{обp}$ имеет некоторый оценочный характер.

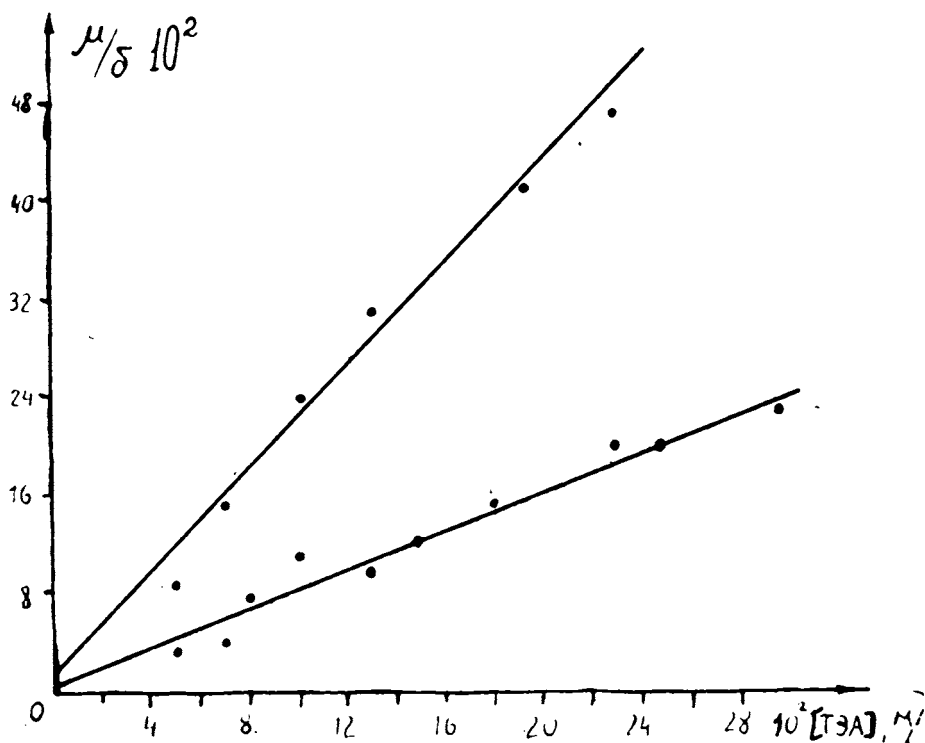


Рис. 2. Зависимость отношений μ/δ от концентрации триэтиламина в воде:
а) для CH_3 группы, б) для CH_2 группы.

Расчет спиновых плотностей на атомах водородов закомплексованного ТЭА проводили по формуле [7]:

$$\rho_i = \frac{2S \cdot a_i}{508},$$

где $S = 1$ для Ni (II).

Подставляя значения констант СТВ для метиленовых и для метильных протонов, соответственно получаем

$$\rho_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = 8 \cdot 10^{-6}, \quad \rho_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 3,1 \cdot 10^{-6}.$$

Механизм передачи спиновой плотности на атомные орбитали ТЭА можно представить следующим образом. Как и для хелатных комплексов Ni (II) с аминами [11], делокализация неспаренного электрона осуществляется в результате образования G-связи. В G-связи Ni—ТЭА участвует неподеленная пара электронов азота и dz^2 -орбиталь Ni^{2+} . В этом случае спиновая плотность на атоме азота положительна. Положительность величин $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}$ и $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ и сдвиг линий CH_2 и CH_3 групп в сторону слабого поля можно объяснить переносом положительной

спиновой плотности из Р-орбиты азота ТЭА на атомные S-орбиты водородов CH_2 и CH_3 групп по механизму сверхсопряжения. Сравнивая полученные значения константы комплексообразования $K_{\text{обр.}} = 1,32 \cdot 10^2$ с аналогичными комплексами для $\text{Cu}^{2+} - K = 2,6 \cdot 10^4$ и $K = 6 \cdot 10^{15}$ [4], видим, что комплекс Ni (II) с ТЭА в воде менее прочный.

С другой стороны, известно [3], что Ni^{2+} , в отличие от Cu^{2+} , не оказывает каталитического влияния на распад гидроперекиси жумола в присутствии аминов. Исходя из этих данных, можно заключить, что каталитический эффект ионов на распад гидроперекисей обусловлен образованием, по-видимому, прочного активного комплекса $\text{Me}^{n+} - \text{амин}$. Кроме того, неактивность комплекса $\text{Ni}^{2+} - \text{ТЭА}$ для дальнейшего каталитического распада гидроперекиси можно еще объяснить и тем, что этот комплекс в водных растворах долго не сохраняется и постепенно распадается с образованием осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [10].

Кафедра физической химии

Поступила 21.04.1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян С. К., Асланян А. С., Молодой науч. работник ЕГУ, 22, 168, 1975.
2. Григорян С. К., Бейлерян Н. М., Арм. хим. жур., 30, 634, 1977.
3. Григорян С. К., Арм. хим. жур., 31, 357, 1978.
4. Mignot P., Grivet J. Ph., Chem. Phys., 15, 261, 1976.
5. Обычный А. А., Бельченко О. И., Счастнев П. В., Сагдеев Р. З., Душкин А. В., Молин Ю. Н., Резвухин А. И., Ж. струк. хим., 17, 620, 1976.
6. Свитыч Р. В., Ржевская Н. Н., Яблонский О. П., Бучаченко А. Л., Петухов А. А., Беляев В. А., Кинетика и катализ, 18, 76, 1977.
7. Итон Д. Р., Филлипс В. Д., Ж. струк. хим., 9, 153, 1968.
8. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., Стабильные радикалы, изд. «Химия», М., 1973.
9. Свитыч Р. В., Бучаченко А. Л., Яблонский О. П., Петухов А. А., Беляев В. А., Кобяков А. К., Кинетика и катализ, 15, 1300, 1974.
10. Evilia R. F., Reilley Ch. N., J. Coord. Chem., 3, 7, 1973.
11. Берус Е. И., Счастнев П. В., Бархаш В. А., Молин Ю. Н., Ж. струк. хим. 14, 34, 1973.
12. a) Gibaud M., Can. Rev. Acad. Sci., 238, № 10, 1127, 1954, РЖХ, № 1, 353, 1955;
б) Flannery R., Ke B., Griev M., Trivitch D., I. Am. Chem. Soc., 77, 2996, 1955;

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԲԱՐՍՅԱՆ,

Լ. Ե. ՏԵՐ-ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ Ni (II)-ի
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻՋՈՒԿԱՅԻՆ
ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ՌԵՋՈՆԱՆՍԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ջրային միջավայրում Ni^{2+} -ի ներկայությունը դիտված են տրիէթիլամինի պրոտոնային ազդակների պարամագնիսական շեղումներ: Որոշված է նկատված շեղումների կախումը կոնցենտրացիայից: Ըստ ստացված տվյալների արված է եզրակացություն ամինների հետ կոմպլեքսի հիդրոպերօքսիդի ռեակցիաների կինետիկայի վրա Ni^{2+} -ի ոչ կատալիտիկ ազդեցության վերաբերյալ: