

5. Matvienko V.G. The Sodium Chloride - Diethylene Glycol – Benzene System / Matvienko V.G., Yarym-Agaev N.L. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 1979. — V. 24, N 5. — P. 1356–1359.

6. Matvienko V.G. Purification of Diethylene Glycol from Salts Dissolved with Benzene / Matvienko V.G., Yarym-Agaev N.L. // Gazovaya Prom. — 1988. — N 1. — P. 52–53.

7. Matvienko V.G. Solubility of Sodium Chloride in the Three-Component Solvent N-methylpyrrolidone – Diethylene Glycol – Water / Matvienko V.G., Yarym-Agaev N.L. and Cherkasskaya V.V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 1980. — V. 25, N 12. — P. 3382–3385.

Надійшла до редколегії 22.01.2013.

В.Г.Матвиенко ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ХЛОРИД НАТРИЯ - ВОДА - ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ - МЕТАНОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 25 °С

Изучена растворимость хлорида натрия в двухкомпонентном растворителе диэтиленгликоль – метанол и трехкомпонентном растворителе диэтиленгликоль – вода – метанол при температуре 25 °С. Растворимость соли падает с увеличением концентрации диэтиленгликоля и метанола в трехкомпонентном растворителе.

Ключевые слова: растворимость, хлорид натрия, диэтиленгликоль, вода, метанол

В.Г.Матвиєнко ФАЗОВА ДІАГРАМА СИСТЕМИ ХЛОРИД НАТРІЮ - ВОДА - ДІЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ - МЕТАНОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 25 °С

Вивчена розчинність хлориду натрію в двокомпонентному розчиннику диетилєнглїколь – метанол та трикомпонентному розчиннику диетилєнглїколь – вода – метанол при температурі 25 °С. Розчинність солї зменшується зі зростанням концентрації диетилєнглїколя та метанолу в трикомпонентному розчиннику.

Ключові слова: розчинність, хлорид натрію, діетилєнглїколь, вода, метанол.

Матвиенко Виктор Григорьевич – канд. хим. наук, доцент, профессор кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: matvienko-1945@mail.ru.

УДК 541.124

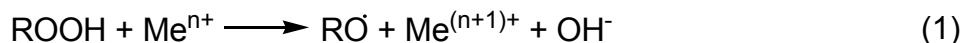
М.А. Туровський, канд.хім.наук, доцент, **О.В. Ракша**, канд.хім.наук, доцент, **Ю.В. Берестнева** (Донецький національний університет), **Єресько О.Б.** (Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України м. Донецьк)

КАТАЛИТИЧНИЙ РОЗПАД ГІДРОПЕРОКСИДУ ІЗОПРОПІЛБЕНЗОЛУ В ПРИСУТНОСТІ 1,10-ФЕНАНТРОЛІНАТІВ Cu(II)

Досліджено кінетику каталітичного розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності комплексів солей Cu(II) з 1,10-фенантроліном у суміші розчинників вода – етанол. Показано вплив аніону солі на каталітичну активність комплексу. Константа швидкості каталітичного розпаду гідропероксиду зростає в ряду аніонів: $SO_4^{2-} < Cl^- < CH_3COO^-$, розпад гідропероксиду в присутності нітрату Cu(II) в умовах експерименту не спостерігали.

Ключові слова: гідропероксид ізопропілбензолу, каталіз, 1,10-фенантролінати Cu(II)

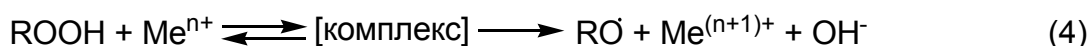
Системи на основі гідропероксидів та сполук металів змінної валентності є поширеними ініціюючими системами для радикальних процесів окиснення органічних сполук [1]. Згідно відомої окисно-відновної схеми [2] розпад гідропероксидів під дією іонів металів змінної валентності відбувається в каталітичному циклі з почерговою участю відновленої та окисленої форми іона металу:



Найчастіше солі металів змінної валентності знижують активаційний бар'єр розпаду гідропероксидних сполук і сприяють утворенню радикалів у системі при температурах, близьких до кімнатної. Для реакцій, що перебігають у відповідності зі схемою (1-2), стадія взаємодії гідропероксиду з іоном металу у нижчому ступені окислення (1) характеризується високою швидкістю реакції і доволі повільною швидкістю другої стадії [1]. Тому у багатьох випадках спостерігається небажана зупинка реакції окиснення при невеликих ступенях конверсії. Регулювати реакційну здатність металу можна шляхом використання сполук, здатних до селективного вибору та зв'язування каталізатору. Успішним в цьому напрямку виявилось використання комплексних сполук Cu(II) [3, 4].

Комплекси Cu(II) з органічними лігандами привернули увагу дослідників у зв'язку з їх високою спорідненістю до ДНК. Вони використовуються для розробки нових ефективних біоміметичних деструкторів ДНК [5 - 9]. Дуже часто в ролі ліганду виступає 1,10-фенантролін (Phen), а протівйонами є хлорид-, ацетат- або нітрат-аніон. В залежності від вихідного співвідношення солі і 1,10-фенантроліну можливим є утворення комплексів типу $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ та $[\text{Cu}(\text{Phen})\text{Cl}_2]$ [10]. Спостерігається висока ефективність і селективність комплексів Cu(II) з Phen у реакції окиснення тетраліну [10], циклогексану і толуолу [11].

Класична окисно-відновна схема (рівняння 1 - 2) передбачає каталіз розпаду гідропероксиду як результат його взаємодії з катіоном металу. Каталітичний розпад гідропероксидів у присутності йонів металів змінної валентності включає стадію утворення комплексу (рівняння 3 - 4) [2, 12]. При розгляді даної кінетичної схеми також основна увага приділяється ролі катіону металу.



Комплексоутворення може значним чином змінити реакційну здатність катіону, і тоді природа аніону може бути вирішальною. Для реакції окиснення 2-ізопропілнафталіну молекулярним киснем у присутності галогенідів та органічних солей Cu(II) спостерігається різна селективність і швидкість процесу при заміні аніона солі [13]. Швидкість розпаду відповідного гідропероксиду 2-ізопропілнафталіну, каталізованого солями міді, зростає в ряду аніонів: стеарат < ацетат < ацетилацетонат < хлорид. Для комплексів марганцю з порфіринами загальної структури $\text{XMn}^{\text{III}}(\text{TTP})$, де $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CH_3COO^- , каталітична активність комплексів залежить від окисно-відновних властивостей аніонів, і взаємодія гідропероксиду з аніонами є альтернативним джерелом радикалів у системі [14].

Метою даної роботи стало дослідження каталітичної активності комплексів 1,10-фенантроліну з солями Cu(II): CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ у реакції розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу.

Експериментальна частина

Гідропероксид ізопропілбензолу (ROOH) очищували відповідно [15]. Його чистоту (98,9 %) контролювали йодометрично. Етанол перед проведенням кінетичних досліджень кип'ятили в присутності CaO із зворотнім холодильником, після чого переганяли. Солі CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ очищували

відповідно методик, наведених у роботі [16]. 1,10-фенантролін (Fluka) використовували без додаткового очищення.

Комплекси солей Cu(II) з 1,10-фенантроліном (Phen) готували *in situ* безпосередньо перед дослідом шляхом змішування етанольного розчину Phen з CuX_2 та доводили до потрібного об'єму додаванням рівної кількості води.

Також у роботі використано окремо синтезований комплекс CuCl_2 з 1,10-фенантроліном. Для його одержання готували розчини компонентів у метанолі. Мольне співвідношення Phen – CuCl_2 становило 2 : 1. Розчини змішували, реакційна система миттєво приймала темно-фіолетовий колір. Реакційну суміш кип'ятили із зворотнім холодильником протягом двох годин, залишали на 18 - 20 годин при кімнатній температурі. Розчинник відганяли до об'єму $\frac{3}{4}$ від початкового. До реакційної суміші додавали надлишок ізопропанолу. Отриманий осад відфільтровували, промивали декілька разів невеликою кількістю ізопропанолу. Комплекс сушили протягом 12 годин при температурі 120-125 °C. Після охолодження до 115 °C переносили в склянку темного скла для подальшого зберігання. Розчинники попередньо осушували для вилучення води, переганяли. Для синтезу використовували лише свіжоперегнані розчинники.

Кінетичні дослідження розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності 1,10-фенантролінатів Cu(II) проводили в суміші розчинників вода-етанол (1 : 1) при 313 K в умовах надлишку гідропероксиду в системі ($[\text{ROOH}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-1}$ моль·дм⁻³). В усіх дослідах дотримувались співвідношення солі Cu(II) та Phen 1 : 2. Вихідні розчини 1,10-фенантролінату Cu(II) та гідропероксиду готували за розрахованою наважкою. Загальний об'єм реакційної суміші у всіх дослідах був рівним 8 см³. Реакцію розпаду гідропероксиду в присутності комплексів з Cu(II) проводили в термостатованому скляному реакторі в інертній атмосфері. Розчини 1,10-фенантролінату Cu(II) попередньо продували аргоном протягом 3 хвилин при температурі досліду (313 K). Після цього в розчин вводили гідропероксид. Реакційну суміш також продували аргоном. За початок реакції приймали момент введення в розчин гідропероксиду. Контроль за ходом реакції здійснювали методом йодометричного титрування з потенціометричним фіксуванням точки еквівалентності.

Результати та їх обговорення

В умовах проведення експериментальних досліджень спостерігається суттєве прискорення розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності комплексів CuCl_2 з 1,10-фенантроліном. На рис. 1 представлені типові кінетичні криві розпаду ROOH в присутності CuCl_2 (крива 1), та суміші 1,10-фенантроліну з CuCl_2 (крива 2). За умов однакової концентрації іонів міді у реакційній суміші ($[\text{CuCl}_2] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) в присутності Phen спостерігається майже повне витрачання гідропероксиду за 1,5 години. Слід зауважити, що за умов відсутності в системі каталізатору не спостерігали зміни концентрації гідропероксиду протягом двох годин. Розпад ROOH в присутності лише Phen ($[\text{Phen}]_0 = 8,0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) також не спостерігався в умовах експерименту.

При використанні комплексного каталізатору, приготованого *in situ* безпосередньо перед дослідом, на кінетичній кривій спостерігається дві ділянки. Розпад гідропероксиду відбувається з періодом індукції 20 хвилин (перша ділянка кінетичної кривої), де концентрація ROOH в суміші не змінюється, після якого починається розпад гідропероксиду із значною швидкістю (друга ділянка). Період індукції може бути обумовлений структурною перебудовою поліедра мідь - фенантролінового комплексу, яка включає координацію молекули гідропероксиду [17]. Друга ділянка кінетичної кривої спрямляється у

координатах реакції першого порядку (рис. 1). За тангенсом кута нахилу прямої на цій ділянці визначено ефективну константу швидкості реакції розпаду гідропероксиду, яка складає $k_{ef} = (6.45 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

З метою порівняльного аналізу було окремо синтезовано комплекс Phen з CuCl_2 при вихідному мольному співвідношенні компонентів $[\text{Phen}]_0 : [\text{CuCl}_2]_0 = 2 : 1$. Кінетична крива розпаду ROOH в присутності отриманого таким чином комплексу також наведена на рисунку 1 (крива 3). Зауважимо, що в даному випадку не спостерігається періоду індукції на відміну від реакції розпаду гідропероксиду в присутності комплексу CuCl_2 та Phen, приготованого *in situ*.

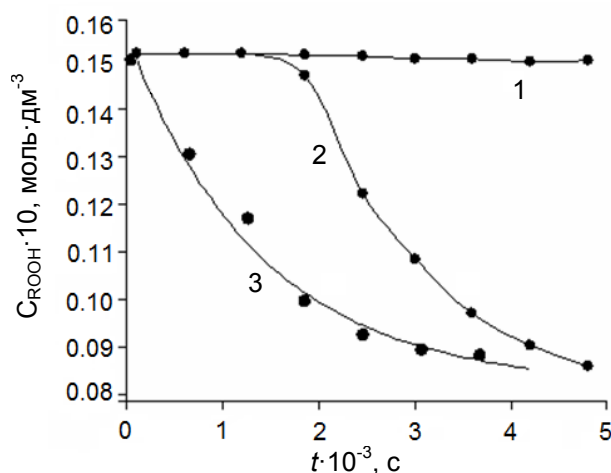


Рис. 1. Кінетичні криві реакції розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу, активованого CuCl_2 (1), CuCl_2 в присутності Phen (2) і $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{Cl}_2$ (3) при 313 К. $[\text{ROOH}]_0 = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $[\text{CuX}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $[\text{Phen}]_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ $[[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{Cl}_2]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, 313 К

Проводили реакцію розпаду ROOH в присутності CuX_2 (де X: NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , Cl^-) та Phen в суміші розчинників – вода : етиловий спирт при температурі 313 К в умовах каталітичної кількості CuX_2 та Phen в реакційній суміші: $[\text{ROOH}]_0 = 1,52 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $[\text{CuX}_2]_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $[\text{Phen}]_0 = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. За даних умов в присутності вказаної кількості $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з Phen не спостерігається розпад гідропероксиду: протягом години концентрація ROOH в системі не змінювалась (рис. 1, крива 1).

На рисунку 2 приведені також кінетичні криві розпаду гідропероксиду в присутності комплексів сульфату (крива 2), хлориду (крива 3) та ацетату міді (крива 4) з Phen. Комплекси з різним противоіоном виявляють різну каталітичну активність.

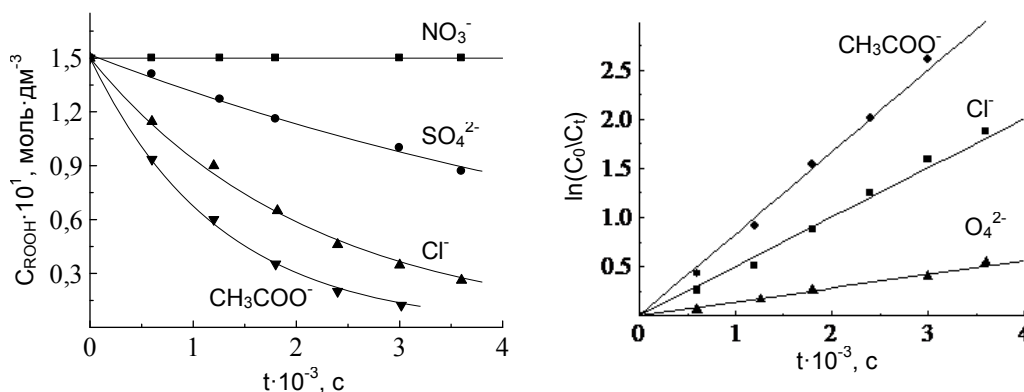


Рис. 2 Кінетичні криві розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності суміші Phen з $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1), CuSO_4 (2), CuCl_2 (3), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (4). $[\text{ROOH}]_0 = 1,52 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $[\text{CuX}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ $[\text{Phen}]_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$

Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих каталітичного розпаду ROOH (рис. 2) є лінійними і виходять з початку координат. Значення ефективних констант швидкості каталітичного розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності 1,10-фенантролінатів Cu(II) зростають в ряду аніонів $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$, (таблиця 1).

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості каталітичного розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності 1,10-фенантролінатів Cu(II)

Система	$k_{\text{ef}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{Phen}$	8.79 ± 0.02
$\text{CuCl}_2 - \text{Phen}$	5.37 ± 0.05
$\text{CuSO}_4 - \text{Phen}$	1.49 ± 0.06

Слід зауважити, що в присутності кисню (коли розчини реагентів і реакційну суміш не продували аргонном) розпад гідропероксиду не спостерігається у всіх випадках. Окремий дослід проводили для аналізу збереження ефективності каталітичної дії системи $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{Phen}$ у реакції розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу. Після повного розходження гідропероксиду в системі у реакційну суміш вводили нові порції ROOH (Рис. 3).

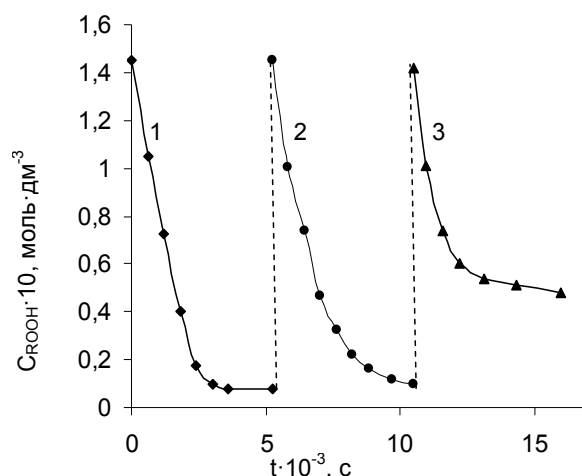


Рис. 3 Кінетичні криві розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу, активованого $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в присутності Phen. $[\text{ROOH}]_0 = 1,46 \cdot 10^{-1}$ моль·дм⁻³, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, $[\text{Phen}]_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, 313 K

Каталітичні властивості комплексу Cu(II) з Phen в реакційній суміші зберігаються: характер кінетичної кривої в цьому випадку є аналогічним (рис. 3), і величина ефективної константи швидкості реакції є однаковою для першої та другої ділянки. Однак, на третьому циклі спостерігається зупинка реакції розпаду гідропероксиду. Це може бути пов'язано з втратою каталітичної активності комплексів $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{Phen}$ внаслідок окислювальної деструкції фенантролінового ліганду. Це узгоджується з даними роботи [18], в якій для системи Cu(II) + Phen + H₂O₂ показано наявність перебігу реакції окиснення 1,10-фенантроліну, координованого з Cu(II) з утворенням 5,6-діальдегіду.

Спостережуваний вплив природи аніона у реакції каталітичного розпаду гідропероксиду може бути пов'язаний як з будовою комплексу Cu(II) з Phen, так і з будовою проміжної комплексної сполуки гідропероксид – каталізатор.

Для комплексів, які утворюють CuCl_2 і $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ з Phen при співвідношенні катіон : ліганд 1 : 2, характерним є наявність аніону у внутрішній

координаційній сфері металу. В комплексах $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ [10, 11] і $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)](\text{CH}_3\text{CO}_2)$ [19] центральний іон $\text{Cu}(\text{II})$ є п'ятикоординаним, утворюючи відповідні зв'язки з чотирма атомами Нітрогену двох молекул фенантроліну та одним атомом Оксигену ацетат-аніону або хлорид-аніоном. При цьому у реакції каталітичного розпаду гідропероксиду будуть брати участь комплексні однозарядні катіони $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]^+$ і $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]^+$, і реакційна здатність каталізатору буде визначатися електронно-акцепторними властивостями таких комплексних катіонів.

Висновки

Таким чином, 1,10-фенантроліати $\text{Cu}(\text{II})$ виявляють каталітичні властивості у реакції розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в водно-етанольному розчині. Реакційна здатність системи $\text{CuX}_2 - 1,10\text{-фенантролін}$ залежить від природи аніону солі. Швидкість каталітичного розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності 1,10-фенантролінатів CuX_2 зростає в ряду аніонів: $\text{NO}_3^- \ll \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$.

Список використаної літератури

1. Матиенко Л.И. Селективное каталитическое окисление углеводородов. Новые перспективы / Л.И. Матиенко, Л.А. Мосолова, Г.Е. Заиков // *Успехи химии*. — 2009. — Т. 78, № 3. — С. 227–247.
2. Скибида И.П. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов / И.П. Скибида // *Успехи химии*. — 1975 — Т. 44, № 10 — С. 1729.
3. Punniyamurthy T. Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds / T. Punniyamurthy, L. Rou // *Coordin. Chem. Rev.* — 2008. — Vol. 252, Iss. 1–2. — P. 134–154.
4. Shul'pin G.B. Alkane hydroperoxidation with peroxides catalysed by copper complexes / G.B. Shul'pin, J. Gradinaru, Yu.N. Kozlov // *Org. Biomol. Chem.* — 2003. — Iss. 1. — P. 3611–3617.
5. DNA Interaction Studies of Cu (II) and Mn (II) Complexes containing Mixed Ligand of 1, 10-Phenanthroline and 2-hydroxy-4-methyl-1, 8-naphthyridine / B. Sreekanth, G. Krishnamurthy, H.S. Bhojya Naik [et al.] // *RJPBCS*. — 2011. — Vol. 2, Iss. 4. — P. 201–213.
6. Copper(II) complexes of 1,10-Phenanthroline-derived ligands: Studies on DNA binding properties and nuclease activity / T. Hirohama, Y. Kuranuki, E. Ebina [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* — 2005. — Vol. 99. — P. 1205–1219.
7. Oxidative DNA cleavage by copper ternary complexes of 1,10-Phenanthroline and ethylenediamine-sulfonamide derivatives / A. Bodoki, A. Hangan, L. Oprean [et al.] // *Polyhedron*. — 2009. — Vol. 28. — P. 2537–2544.
8. Synthesis, crystallographic and spectroscopic characterization and magnetic properties of dimer and monomer ternary copper(II) complexes with sulfonamide derivatives and 1,10-Phenanthroline. Nuclease activity by the oxidative mechanism / A. Hangan, A. Bodoki, L. Oprean [et al.] // *Polyhedron*. — 2010. — Vol. 29. — P. 1305–1313.
9. Characterization and biological activities of two copper(II) complexes with diethylenetriamine and 2,2-bipyridine or 1,10-Phenanthroline as ligands / R.N. Patel, N. Singh, K.K. Shukla [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A*. — 2005. — Vol. 62. — P. 261–268.
10. Cu(II) bipyridine and Phenanthroline complexes: Tailor-made catalysts for the selective oxidation of tetraline / B. Louis, C. Detoni, N.M.F. Carvalho et. al. // *Applied Catalysis A: General*. — 2009. — Vol. 360. — P. 218–225.
11. Cyclohexane and toluene oxidation catalyzed by 1,10-Phenanthroline Cu(II) complexes / C. Detoni, N.M.F. Carvalho, D.A.G. Aranda [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. — 2009. — Vol. 365. — P. 281–286.
12. Дутка В.С. Каталитическое разложение алифатических пероксикислот / В.С. Дутка, В.В. Загорская, Ю.В. Дутка // *Кинетика и катализ*. — 2010. — Т. 51, № 3. — С. 385–390.
13. Orlinska B. Copper(II) chloride/tetrabutylammonium bromide as a catalytic system for the oxidation of 2-isopropyl-naphthalene with oxygen [Text] / B. Orlinska, J. Zawadiak, D. Gilner // *Appl. Catal. A: Gen.* — 2005. — Vol. 287. — P. 68–74.

14. Manganese porphyrins as catalysts for oxidation of cyclooctane in Lyons system [Text] / J. Haber, L. Matachowski, K. Pamin [et al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. — 2000. — Vol. 162. — P. 105–109.
15. Hock H. Autoxidation of hydrocarbons (VIII) octahydroanthracene peroxide / H. Hock, S. Lang // Chem. Ber. — 1944. — Vol. 77. — P. 257.
16. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В.Карякин, И.И. Ангелов. — М.: Химия, 1974. — 334 с.
17. Каталитический распад гидропероксида кумила под действием комплексов Cu(II) с о-фенантролином / В.Н. Ветчинкина, В.С. Рафикова, О.Н. Эмануэль [и др.] // Химическая физика. — 2003. — Т. 22, № 12. — С. 15–20.
18. Федорова О.С. / О.С. Федорова, В.М. Бердников // Изв. АН СССР. Сер. Хим. — 1979. — № 4. — С. 745.
19. (Acetato-кO)bis(1,10-Phenanthroline)²N,N')copper(II) acetate heptahydrate / B. Jing, L. Li, J. Dong, T. Xu // Acta Cryst. — 2011. — E 67. — M. 464.

Надійшла до редколегії 25.01.2013.

Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Ю. В. Берестнева, А. Б. Ерьско КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНАТОВ Cu(II)

Исследована кинетика каталитического распада гидропероксида изопропилбензола в присутствии комплексов солей Cu(II) с 1,10-фенантролином в смеси растворителей вода - этанол. Показано влияние аниона соли на каталитическую активность комплекса. Константа скорости каталитического распада гидропероксида растет в ряду анионов: $SO_4^{2-} < Cl < CH_3COO^-$, распад гидропероксида в присутствии нитрата Cu(II) в условиях эксперимента не наблюдали.

Ключевые слова: гидропероксид изопропилбензола, катализ, 1,10-фенантролинаты Cu(II)

N.A. Turovskij, E.V. Raksha, Yu. V. Berestneva, A. B. Eresko CATALYTIC DECOMPOSITION OF ISOPROPYL BENZENE HYDROPEROXIDE IN THE PRESENCE OF 1,10-Cu(II) PHENANTHROLINATES

The kinetics of catalytic decomposition of isopropylbenzene hydroperoxide in the presence of Cu(II) salt complexes with 1,10-phenanthroline has been investigated in the water - ethanol solvent mixture. Catalytic activity of $Cu(CH_3COO)_2$ in the presence of 1,10-phenanthroline remains as well: after overall hydroperoxide conversion its new portion had been added to the reaction mixture. The peroxide decomposition was occurred with the same reaction rate and rate constant value observed on the second cycle was the same. The salt anion effect on the complex catalytic activity has been revealed. The rate constant of the hydroperoxide catalytic decomposition increases in the anions row: $SO_4^{2-} < Cl < CH_3COO^-$, isopropylbenzene hydroperoxide decomposition in the presence of Cu(II) nitrate in the experimental conditions was not observed. The effect of the anion nature in the reaction of the isopropylbenzene hydroperoxide catalytic decomposition may be associated with both the structure of the complex Cu(II) with 1,10-phenanthroline, as well as the structure of the hydroperoxide - catalyst complex. In addition, the double activation effect is observed in the reaction considered. The hydroperoxide molecule is chemically activated by the corresponded Cu(II) salt. The Cu(II) salt reactivity by-turn is activated in the presence of 1,10-phenanthroline and can be regulated by means of variation in corresponded salt anion.

Key words: isopropylbenzene hydroperoxide, catalysis, 1,10- Cu(II) phenanthrolinates

Туровский Николай Антонович – канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: n.turovskij@donnu.edu.ua

Ракша Елена Владимировна – канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: elenaraksha@donnu.edu.ua

Берестнева Юлия Васильевна – аспирант кафедры физической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: berestnevayuv@mail.ru

Ерьско Александр Борисович – мл. науч. сотр. отдела химии биологически активных соединений, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина; e-mail: a_eresko2002@yahoo.com