

УДК 546.96:541.49:544.4:537.868

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РУТЕНИЯ(IV) С НИТРОЗО-Р-СОЛЮ В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ. СРАВНЕНИЕ С ТЕРМИЧЕСКИМ НАГРЕВОМ

С.Ю. Ланская, А.В. Башилов, Ю.А. Золотов

(кафедра аналитической химии; e-mail: bashilov@analyt.chem.msu.ru)

**Спектрофотометрическим методом изучена кинетика комплексообразования в системе Ru(IV) – нитрозо-Р-соль в условиях термического нагревания (60–98°C) и при микроволновом облучении растворов (60–160°C). Рассчитаны константы скоростей и энергии активации. Показано, что нетепловая составляющая микроволнового воздействия увеличивает значения предэкспоненциального коэффициента в уравнении Аррениуса.**

Число публикаций, посвященных применению микроволнового (МВ) излучения в химии, неуклонно растет. Наиболее часто МВ-излучение используют для ускорения медленных процессов [1]. Поэтому представляет интерес определение кинетических характеристик этих процессов при их протекании в МВ-поле и сравнение этих характеристик с кинетическими характеристиками при термическом (посредством конвекции и теплопередачи) нагревании. Работы в этом направлении могут быть использованы для объяснения механизмов реакций в МВ-поле.

Ранее [2] были оценены параметры уравнения Аррениуса при разложении гидрокарбонат-ионов в МВ-поле с использованием термостатирования. Сделан вывод, что энергия активации  $E_a$  реакции снижена по сравнению с обычным нагреванием, что объясняли нетепловыми эффектами МВ-воздействия. Однако позднее показано [3], что различия в рассчитанных в [2] энергиях активации незначительны. В работе [4] показано, что скорость разложения объектов с органической матрицей при одной и той же температуре в условиях МВ-нагрева значительно выше, чем при традиционном нагреве как в открытых, так и в закрытых системах. На основании полученных результатов сделан вывод об увеличении свободного коэффициента  $A$  в уравнении Аррениуса. В реакциях гидратации, замещения лигандов, восстановления платиновых металлов в водных растворах определено значение нетепловой составляющей [5, 6]; роль последней проявлялась в ускорении исследованных реакций и в изменении выхода продуктов.

В данной работе исследовано комплексообразование рутения с нитрозо-Р-солью (НРС) под действием МВ-излучения. Выявлена роль нетепловой составляющей МВ-воздействия, рассчитаны кинети-

ческие характеристики комплексообразования (константы скорости, энергия активации, коэффициент  $A$ , порядок реакции) при термическом и МВ-нагреве.

### Экспериментальная часть

Раствор Ru(IV) в 6 М HCl ( $c_{Ru} = 2,0 \cdot 10^2$  мкг/мл) и Ru(III) в 4 М HCl ( $c_{Ru} = 2,9 \cdot 10^2$  мкг/мл) готовили по точным навескам  $\mu$ -оксо-бис-{пентахлорорутената(IV)} калия  $K_4[Ru_2OCl_{10}]$  и аквапентахлорорутената(III) калия  $K_2[RuH_2OCl_5]$ , синтезированных по известным методикам [7]. Водный раствор НРС (0,02 М) готовили по точной навеске этого реагента квалификации “ч.д.а.” Величину рН (2–6) устанавливали растворами HCl, NaOH и  $CH_3COONa$  различной концентрации.

МВ-облучение растворов проводили в лабораторной системе “Milestone Ethos TC” (Италия). Это система камерного типа с максимальной излучаемой мощностью 1000 Вт и рабочей частотой магнетронов 2450 МГц. Печь снабжена вращающейся турелью, в которую можно поместить до 10 автоклавов объемом 100 мл. Фторопластовые (TFM) автоклавы позволяют проводить исследования при температуре до 300°C и давлении до 100 атм. Один из автоклавов снабжен датчиком температуры, позволяющим проводить термостатирование растворов в МВ-поле. При изучении кинетики в обычных условиях использовали термостат “MLW U15”. Величины рН контролировали на универсальном иономере “ЭВ-74”. Спектры поглощения измеряли при помощи сканирующего спектрофотометра “Shimadzu UV-2201” ( $l = 1$  см, Япония).

Растворы ( $c_{Ru} = 3,4$  мкг/мл,  $V = 10$  мл) облучали в МВ-поле при разной температуре (60–160°C). В большинстве экспериментов (кроме тех случаев,

когда изучали влияние кислотности) pH 4,5. Продолжительность МВ-облучения не превышала 60 мин. При традиционном нагревании исследуемые растворы ( $c_{\text{Ru}} = 3,4$  мкг/мл; pH 4,5;  $V = 5$  мл) термостатировали при температурах 60–98°C (1–210 мин). По окончании нагревания и в том и в другом случае растворы сразу переносили в пробирки, охлаждали до комнатной температуры и измеряли спектры поглощения. Охлаждение происходило мгновенно (не более 5 с).

Константы скорости и энергию активации рассчитывали по стандартным формулам, приведенным в тексте.

### Результаты и их обсуждение

Ранее НРС использовали для определения рутения(III) [8]. Спектрофотометрические характеристики комплекса рутения(III) с НРС, по данным [8], представлены в табл. 1.

Известно, что димерные комплексы рутения(IV) кинетически более инертны, чем мономерные комплексы рутения (III). Ранее [9] показано, что в условиях МВ-облучения при образовании комплексов рутения с изученными органическими реагентами как рутений(III), так и более инертный рутений(IV), образуют одинаковые комплексы.

Наши исследования показали, что как при термическом нагреве (98°C, часы), так и в МВ-поле (150°C, минуты) и рутений(III), и рутений (IV) об-

разуют с НРС комплекс, имеющий одну полосу с двумя максимумами поглощения: 535 и 625 нм. Оптические характеристики полученных растворов рутения(III) не совсем согласуются с характеристиками, приведенными в [8] (табл. 1). Наибольшая величина молярного коэффициента поглощения соответствует максимуму при 625 нм ( $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4$ ), поэтому мы использовали поглощение на этой длине волны.

Для изучения комплексообразования рутения с НРС использовали оксохлоридный комплекс рутения(IV)  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$  – наиболее инертное соединение в солянокислых растворах, что подтвердили предварительные эксперименты. При термическом нагреве даже через 4 ч выход комплекса рутения(IV) с НРС не превышает 80%, в то время как при комплексообразовании рутения(III) одночасовое кипячение раствора дает 87%-й выход комплекса (табл. 1).

Константы скорости реакций определяли методом Гугенгейма в графическом варианте построения

$$\ln(A_{\infty} - A_0) / (A_{\infty} - A_i) = f(t, \text{мин}) \quad \text{tg } \alpha = k_{\text{набл}},$$

где  $A_{\infty}$  – максимальная оптическая плотность,  $A_0$  – оптическая плотность контрольного опыта,  $A_i$  – оптическая плотность раствора после нагревания в течение времени  $t$ , мин. Величину  $k_{\text{набл}}$  рассчитывали оптимизацией линейной зависимости в указанных координатах методом МНК, использовали на-

Т а б л и ц а 1

Спектрофотометрические характеристики комплексов рутения(III) и рутения(IV) с нитрозо-Р-солью

Оптимальные условия	Ru(IV), термический нагрев	Ru(IV), МВ	Ru(III), термический нагрев	Ru(III), МВ	Ru(III), термический нагрев [8]
Диапазон pH	4,0–5,0	4,0–5,0	–*	–*	3,0–7,0
$c_{\text{Ru}} \cdot c_{\text{реагента}}$	1:30	1:30	1:30*	1:30*	1:10
Условия нагревания	98°C, 4 ч	150°C, 15 мин	98°C, > 1 ч	150°C, 12 мин	водяная баня: 98°C, 1 ч
Диапазон определяемых концентраций Ru, мкг/мл	–*	0,5–5,0	–*	–*	0,4–4,0
Выход комплекса, %	< 80	100	< 87	100	–**
$\epsilon_{\text{к-са}}$ ( $\lambda_{\text{макс}}$ , нм)	$2,8 \times 10^4$ (625)	$2,8 \times 10^4$ (625)	$2,8 \times 10^4$ (625)	$2,8 \times 10^4$ (625)	$2,2 \times 10^4$ (586)***

\* Не определяли; \*\* нет данных; \*\*\* светофильтр.

Т а б л и ц а 2

Наблюдаемые константы скорости комплексообразования рутения(IV) с нитрозо-Р-солью ( $k$ , мин<sup>-1</sup>) в зависимости от условий термостатирования в традиционных условиях и в МВ-поле ( $c_{Ru} = 3,4$  мкг/мл,  $c_{HPC} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М; рН 4,5) ( $n = 6-9$ ;  $P = 0,95$ )

$t$ , °С	$k$ , термический нагрев	$k$ , МВ-облучение
60	0,080±0,002	0,076±0,002
70	0,089±0,002	0,086±0,001
85	0,104±0,001	0,116±0,005
98	0,155±0,003	0,249±0,008
120	–	0,307±0,005
140	–	0,365±0,011
150	–	0,483±0,002
160	–	0,549±0,003

чальные прямолинейные участки кинетических кривых (3–4 точки, по 2–3 параллельных на каждое время).

Показано, что при  $T < 70^\circ\text{C}$  вклад нетепловой составляющей МВ-облучения незначителен, и константы скоростей реакции комплексообразования в условиях термостатирования в традиционных условиях и

в МВ-поле практически одинаковы (табл. 2), следовательно, скорость комплексообразования в МВ-поле определяется только тепловым фактором воздействия. При  $T > 70^\circ\text{C}$  константа скорости в МВ-поле превышает константу скорости при этой же температуре при традиционном термостатировании, что становится особенно заметно при  $98^\circ\text{C}$  и свидетельствует о существенном увеличении вклада нетепловой составляющей в интенсификацию комплексообразования. При дальнейшем увеличении температуры МВ-облучения константа скорости продолжает расти. По-видимому, это обусловлено одновременным влиянием нетепловой составляющей излучения и повышенной по сравнению с открытыми системами температурой.

Влияние кислотности на константу скорости изучали в интервале рН 2–6. Полученные результаты приведены в табл. 3 и подтверждают выбранный ранее интервал рН.

Порядок реакции по рутению (первый) определяли при оптимальных значениях рН и концентрации НРС (табл. 3). Снижение константы скорости при высокой концентрации рутения (7 мкг/мл) можно объяснить, по-видимому, нехваткой реагента (соотношение  $Ru$ :реагент в данном случае составляет ~1:15).

Порядок реакции по НРС (табл. 3) определяли при оптимальных значениях рН и концентрации рутения. Мы предполагаем, что порядок по реагенту в данном случае зависит от его концентрации. Так, при 10–25-кратном избытке реагента зависимость изменения константы скорости реакции от

Т а б л и ц а 3

Наблюдаемые константы скорости комплексообразования рутения(IV) с нитрозо-Р-солью ( $k$ , мин<sup>-1</sup>) при термостатировании в МВ-поле ( $150^\circ\text{C}$ ) ( $n = 6-9$ ;  $P = 0,95$ )

В зависимости от рН ( $c_{Ru} = 3,4$ мкг/мл, $c_{HPC} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М)					
рН	2,0	3,0	4,5	5,0	6,0
$k$	0,292±0,005	0,402±0,007	0,483±0,002	0,472±0,009	0,321±0,005
в зависимости от концентрации рутения ( $c_{HPC} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М, рН 4,5)					
$c_{Ru}$ , мкг/мл	0,5	1,5	3,4	7,0	
$k$	0,270±0,008	0,362±0,014	0,483±0,002	0,306±0,004	
в зависимости от концентрации НРС ( $c_{Ru} = 3,4$ мкг/мл, рН 4,5)					
$c_{Ru}:c_{HPC}$	1:10	1:20	1:25	1:30	1:50
$k$	0,216±0,001	0,295±0,004	0,384±0,009	0,483±0,002	0,480±0,004

Т а б л и ц а 4

Энергия активации и предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса в системе рутений(IV)–НРС при термическом нагреве ( $c_{Ru} = 3,4$  мкг/мл,  $c_{НРС} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М; рН 4,5)

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$k_{\text{набл}}, \text{мин}^{-1}$	$\ln k_{\text{набл}}$	$1/T$	$E_{\text{акт}}, \text{КДж/моль}$	$A$
60	333	0,080	-2,53	0,00300	17,0±2,9	35
70	343	0,089	-2,42	0,00292		
85	358	0,104	-2,26	0,00279		
98	371	0,155	-1,86	0,00270		

Т а б л и ц а 5

Энергия активации и предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса в системе рутений(IV)–НРС при нагревании в МВ-поле ( $c_{Ru} = 3,4$  мкг/мл,  $c_{НРС} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М; рН 4,5)

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$k_{\text{набл}}, \text{мин}^{-1}$	$\ln k_{\text{набл}}$	$1/T$	$E_{\text{акт}}, \text{КДж/моль}$	$A$
60	333	0,076	-2,58	0,00300	24,4±4,6	500
70	343	0,086	-2,45	0,00292		
85	358	0,116	-2,15	0,00279		
98	371	0,249	-1,39	0,00270		
120	393	0,307	-1,18	0,00254		
140	413	0,365	-1,01	0,00242		
150	423	0,483	-0,73	0,00236		
160	433	0,549	-0,60	0,00231		

концентрации реагента свидетельствует о первом порядке реакции по НРС. Однако при 30–50-кратном избытке характер зависимости меняется и можно говорить о нулевом порядке реакции по НРС. Возможно, в последнем случае мы имеем дело со снятием диффузионных ограничений комплексобразования.

Энергию активации определяли по уравнению Аррениуса в полулогарифмической зависимости

$$\ln k_{\text{набл}} = -E_A/RT + \ln A$$

в графическом варианте построения зависимости  $\ln k_{\text{набл}}$  от  $1/T$  и расчетом тангенсов углов наклона (табл. 4, 5).

*Уравнения регрессии:*

для нагревания в МВ-поле

$$y = -2936,5x + 6,214, R^2 = 0,9635;$$

для термического нагревания

$$y = -2043,8x + 3,5605, R^2 = 0,9074.$$

Отметим, что при исследовании кинетических характеристик такие коэффициенты регрессии  $R^2$  являются приемлемыми и зависимость  $\ln k_{\text{набл}}$  от  $1/T$  можно считать прямолинейной. Из уравнения Аррениуса следует, что константа скорости может увеличиться по двум причинам. Во-первых, за счет уменьшения энергии активации, т.е. за счет изменения механизма процесса. Во-вторых, за счет роста предэкспоненциального множителя, который определяет характер столкновений взаимодействующих частиц (их частоту и эффективность). Из полученных данных о величине энергии активации и предэкспоненциального множителя (табл. 4, 5) можно сделать вывод, что ускорение реакции в первую оче-

редь связано именно с изменением характера столкновений частиц. Это согласуется и с существующими представлениями о воздействии МВ-излучения на вещество [1]. Таким образом, изучение окисле-

ния органических соединений кислотами [4] показало, что увеличение константы скорости в МВ-поле связано с ростом предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications / Ed. S.J. Haswell. Washington, 1997.
2. Shibata C., Kashiima T., Ohuchi K. // Jpn. J. Appl. Phys., Part 1. 1996. **35**. P. 316.
3. Jeon J.Y., Kim H.Y. // Jpn. J. Appl. Phys., Part 1. 1999. **38**. N 8. P. 4895.
4. Кубракова И.В. // ЖАХ. 2000. **55**. № 12. С. 1239.
5. Nesterov A.A., Bashilov A.V., Runov V.K., Kuz'min N.M. // Mendeleev Communications. 1998. **3**. P. 95.
6. Башилов А.В., Федорова А.А., Рунов В.К. // ЖАХ. 2000. **55**. № 12. С. 1250.
7. Woodhead J.L., Fletcher J.M. // At. Energy Research Establ. Rept. 1962. P. 4123.
8. Nath Shubhakaran, Agarwal R.P. // Chimie Analyt. 1965. **47**. N 5. P. 257.
9. Башилов А.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2001.

Поступила в редакцию 29.01.05

## INVESTIGATION OF KINETICS OF RUTHENIUM(IV) COMPLEXATION WITH NITROSO P SALT UNDER MICROWAVE IRRADIATION. COMPARISON WITH CLASSICAL HEATING

S.Yu. Lanskaya, A.V. Bashilov, Yu.A. Zolotov

(Division of Analytical Chemistry)

The kinetics of complexation in the system ruthenium(IV) – Nitroso R Salt under classical heating (60–98°C) and under microwave irradiation (60–160°C) was studied. Rate constants, activation energies, and ratio of components were evaluated. It was pointed that the pre-exponential coefficient in Arrhenius's equation is influenced by nonthermal effect of microwave irradiation.