

8. Справочник химика—Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 329
9. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К.—Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 3, с. 72.
10. Meltzer Th., Tobolsky A.—J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 20, p. 5178.
11. Pihles L. H.—J. Polymer Sci., 1965, A1, т. 3, № 2, p. 353.
12. Зильберман Е. Н.—Усп. хим., 1986, т. 55, № 1, с. 62.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4 стр. 284—286 (1992 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.128+546.55

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ПРОЛИНАТА КОБАЛЬТА В ВОДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, К. Р. ГРИГОРЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН,
Е. Я. ВАРДАНЯН и Ш. А. МАРКАРЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 30 X 1990

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола (ГПК) под влиянием хелатного комплекса пролина кобальта (П) в водной среде в интервале температур 45—60°.

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе «Tesla BS-497» (100 МГц) в D_2O . В качестве внутреннего стандарта использован трет-бутиловый спирт. Исследование спектров пролина показало, что в присутствии КОН ($\text{pH} \approx 10$) добавление солей Co^{2+} приводит к значительному уширению сигналов протонов, находящихся рядом с атомом азота.

Наблюдения свидетельствуют о том, что в щелочной среде устанавливается цвиттер-ионное состояние и ион металла может координироваться не только с атомом кислорода карбоксильной группы (электростатическое взаимодействие), но и с атомом азота.

Именно координация с атомом азота с участием неподеленной пары электронов ответственна за парамагнитное уширение линий сигналов. В работе [1] на основании моделей Драйдинга показано, что ряд парамагнитных ионов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) с пролином и оксипролином образуют комплексы с жесткой структурой, в которых можно рассчитать расстояние (r) между водородами пролина и ионом металла. Найденные из анализа ширины линий ЯМР ^1H сигналов этих комплексов значения r находятся в соответствии с предложенной структурой комплекса состава 1:1. Следует отметить, что возможно также образование комплекса состава 1:2. Однако кинетические исследования (метод йодометрии) распада ГПК в присутствии комплекса пролината кобальта показывают, что каталитическую активность проявляет комплекс состава 1:1. Ранее нами были исследованы кинетика и механизм распада ГПК под действием хелатных комплексов глицина, аланина, лизина с ионами металлов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [2—4]. С целью обобщения результатов проведено детальное

исследование каталитического распада ГПК под влиянием пролинов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Показано, что аминокислота—пролин и ион металла—Co (II) в отдельности, а также совместно на распад гидропероксида практически не влияют. Эти данные согласуются с данными работ [2—4]. В присутствии щелочи комплекс пролината кобальта действует как гомогенный катализатор. После полного распада пероксида добавленные новые порции ГПК распадаются с одной и той же скоростью.

Таблица 1

Влияние различных солей кобальта (а) и КОН (б) на распад гидропероксида.

$t = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Про}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0,3$ моль/л.

$[\text{CoCl}_2]_0 = [\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = 10^{-3}$ моль/л

а				б			
$[\text{CoCl}_2]_0 = 10^{-3}$ моль/л		$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = 10^{-3}$ моль/л		$[\text{KOH}]_0 = 0,3$ моль/л		$[\text{KOH}]_0 = 0$ моль/л	
t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л
0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,0120	10	0,0110	10	0,0110	10	0,0020
20	0,0160	20	0,0168	20	0,0168	20	0,0040
30	0,0220	30	0,0230	30	0,0230	40	0,0050
40	0,0250	40	0,0240	40	0,0240	60	0,0050
50	0,0290	50	0,0294	50	0,0294	90	0,0048
70	0,0310	70	0,0304	70	0,0304	120	0,0050
60	0,030	90	0,0314	90	0,0314	—	—

Изменение типа аниона солей практически не оказывает влияния на скорость каталитического распада ГПК (табл. 1 а). В отсутствие КОН реакция не протекает (табл. 1, б). Однако скорость распада гидропероксида зависит от катиона-комплексобразователя. Существует линейная зависимость между скоростью каталитического распада гидропероксида и нормальными редокс-потенциалами металлов ($\pi_{\text{Ni}^{2+}} = +6,8$; $\pi_{\text{Co}^{2+}} = +2,8$; $\pi_{\text{Cu}^{2+}} = -3,4$), указывающая на то, что с увеличением редокс-потенциала металлов увеличивается активность образовавшегося комплекса металла с АК (аминокислотой):

$$W_{\text{Cu}^{2+}} > W_{\text{Co}^{2+}} > W_{\text{Ni}^{2+}}$$

Замедляющее действие кислорода воздуха и ингибитора пероксидных радикалов ($\text{RNO}\cdot$) свидетельствует о том, что наряду с радикальным распадом ГПК происходит также распад по радикально-цепному механизму (табл. 2).

Сравнительный расход гидропероксида в атмосфере гелия в отсутствие и присутствии RNO и на воздухе в отсутствие и присутствии RNO .
 $t = 6^\circ\text{C}$. $[\text{ГПК}]_0 = 0.04 \text{ моль/л}$, $[\text{Про}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0.3 \text{ моль/л}$, $[\text{CoAc}]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$

На воздухе				В атмосфере He			
$[\text{RNO}]_0 = 0 \text{ моль/л}$		$[\text{RNO}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$		$[\text{RNO}]_0 = 0 \text{ моль/л}$		$[\text{RNO}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$	
t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л	t , мин	x , моль/л
10	0,0110	10	6,6 \cdot 10 ⁻²	10	0,022	11	0,0220
20	0,0163	20	5,0046	20	0,0281	21	0,0281
30	0,0230	30	0,0051	30	0,0321	30	0,0140
40	0,0240	40	0,0140	40	0,0340	40	0,0191
50	0,0294	50	0,0160	50	0,0346	50	0,0230
70	0,0304	70	0,0180	60	0,0350	60	0,0240

Определен кинетический закон скорости распада гидропероксида под действием пролината кобальта (II) как на воздухе, так и в атмосфере гелия, выражающийся уравнением:

$$W_0 = - \frac{d\text{ROOH}}{dt} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Про}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0$$

где $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Про}]_0$.

Рассчитаны $K_{\text{эфф}}$ и их температурные зависимости, удовлетворяющие уравнению Аррениуса (энергия активации в Дж/моль):

$$K_{\text{эфф}} = (6,58 \pm 0,04) \cdot 10^9 \exp[-(9200 \pm 500)/RT], \text{ мин}^{-1}$$

(на воздухе)

$$K_{\text{эфф}} = (6,11 \pm 0,04) \cdot 10^{12} \exp[-(73000 \pm 500)/RT], \text{ мин}^{-1}$$

(в атмосфере He).

ЛИТЕРАТУРА

1. Natusch D. F. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 5, p. 1688.
2. Чшмаритян Дж. Г., Григорян С. К., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 356.
3. Григорян С. К., Чшмаритян Дж. Г., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429.
4. Григорян С. К., Григорян К. Р. — Уч. зап., ЕГУ, 1990, № 1, с. 74.