

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТ-БУТИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ГЛИЦИНАТА МЕДИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

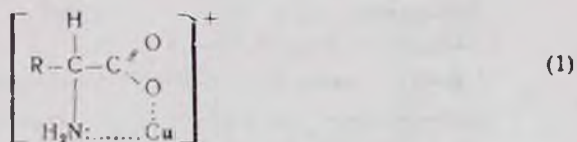
С. К. ГРИГОРЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРТАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XI 1990

С целью выяснения зависимости скорости распада гидропероксида (ГП) от его строения и состава исследован распад ГП трет-бутила под действием глицината меди в интервале температур 60—80°. Полученные данные сравнены с данными по распаду гидропероксида кумола (ГПК) в тех же условиях. Указанная система является модельной и аналогична биоферментам, в которых составными частями служат аминокислоты, металлы переменной валентности и гидропероксиды, участвующие в процессах, протекающих в живых организмах.

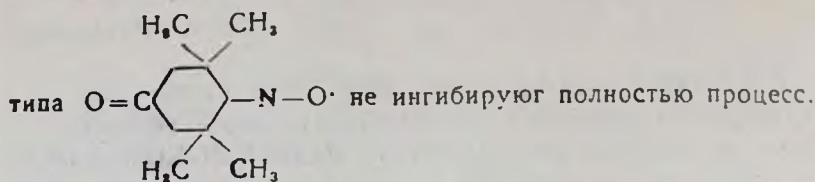
Ранее нами были исследованы кинетика и механизм распада ГПК под действием комплексов различных аминокислот с металлами (II), в частности, комплекса глицината меди Cu(II) [1—3]. Как в этом, так и в данном случае, компоненты (ион металла и аминокислота) в отдельности и совместно не вызывают распада ГП, и только в присутствии щелочи ионы металлов совместно с аминокислотами вызывают каталитический распад гидропероксидов. Присутствие щелочи способствует образованию цвиттер-ионов, которые с ионом металла способны образовать кинетически активный комплекс, вызывающий каталитический распад гидропероксида [1—3]. Методами спектроскопии (ЯМР) и кинетически установлено [2, 3], что каталитически активным является комплекс (I) состава 1:1.



Экспериментальные данные показывают, что скорость каталитического распада ГП зависит от состава и структуры ГП—скорость распада ГПТБ под влиянием глицината меди (II) в 2,5 раза меньше скорости распада ГПК при тех же условиях (табл. 1).

Каталитический распад ГПТБ, как и в случае ГПК [1—3], протекает по нерадикальному механизму с некоторой долей радикально-цепного механизма. Этот факт подтверждается данными, приведенными

ми в табл. 2—кислород воздуха и стабильный иминоксильный радикал



При каталитическом распаде ГПТБ под влиянием комплекса глицина меди аминокислота (а также ион металла) как реагент не расходуется. Это подтверждено химическим анализом, а также методом ТСХ.

Таблица 1

Сравнительные скорости распада от природы гидропероксида при 60° $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ГПТБ}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[\text{Гл}]_0 = [\text{КОН}]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$

$[\text{ГПК}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$		$[\text{ГПТБ}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$	
$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$
10	0,0120	20	0,0055
30	0,0180	40	0,0100
40	0,0215	60	0,0130
50	0,0260	80	0,0154
60	0,0289	120	0,0182
70	0,0300	160	0,0210

Таблица 2

Влияние кислорода воздуха и $\text{RNO} \cdot$ на распад ГПТБ при 60° $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[\text{Гл}]_0 = [\text{КОН}]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$

В атмосфере гелия		На воздухе		На воздухе $[\text{RNO} \cdot] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$	
$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$	$t, \text{ мин}$	$x, \text{ моль/л}$
10	0,015	20	0,010	20	0,0066
20	0,0125	40	0,0140	40	0,0110
40	0,0192	60	0,0185	60	0,0130
60	0,0248	90	0,0145	90	0,0182
90	0,0300	120	0,0300	120	0,0210
120	0,0350				

Установлено, что глицинат меди как при распаде ГПК, так и в случае ГПТБ, проявляет свойства модельного ферментативного катализатора типа каталазы, способного многократно разлагать ГП с од-

ной и той же скоростью (табл. 3). При этом образуются конечные продукты реакции — 96% изопропилового спирта и кислорода, которые как и в работах [2,3], не влияют на скорость распада ГП.

Таблица 3

Температурная зависимость реакции каталитического распада ГПТБ под действием глицината меди $[ГПГП]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[Гл]_0 = [KOH]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$, $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$

№	t, °C							
	80		75		70		60	
	t, мин	$10 \lg \frac{P}{P-x}$	t, мин	$10 \lg \frac{P}{P-x}$	t, мин	$10 \lg \frac{P}{P-x}$	t, мин	$10 \lg \frac{P}{P-x}$
1	20	1,58	20	0,51	20	0,43	20	0,23
2	40	2,50	60	1,70	40	0,77	60	0,65
3	60	3,98	100	2,90	60	1,20	100	0,87
4	120	6,50	140	4,10	100	1,70	140	1,10
5	160	9,10	180	5,20	140	2,50	200	1,40
6	200	10,6	220	7,50	200	3,40	260	1,80

Выведены кинетический закон распада ГПТБ, зависимость скорости реакции распада ГП от исходных концентраций ГПТБ, Гл, Cu^{2+} , а также от температуры. Показано, что порядок реакции по отдельным компонентам равен единице. Скорость каталитического распада гидропероксида трет-бутила выражается кинетическим уравнением:

$$W_0 = K_{кат} [Cu^{2+}]_0 [Гл]_0 [ROOH]_0 = K_{эфф} [ROOH]_0, \quad (1)$$

где $K_{эфф} = K_{кат} [Cu^{2+}]_0 [Гл]_0$

Температурная зависимость эффективной константы скорости каталитической реакции распада ГП на воздухе удовлетворяет уравнению Аррениуса (энергия активации выражена в Дж/моль):

$$K_{эфф} = (1,76 \pm 0,14) \cdot 10^{12} \exp [-(93000 \pm 500/RT)], \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян С. К., Чшмаритян Дж. Г., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429.
2. Григорян С. К., Григорян К. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1990, т. 1, с. 74.
3. Григорян С. К., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 217.