

КОМПЛЕКС Мо (VI) С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ
КАК ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР РАСПАДА
ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, Э. Е. КАПАНЦЯН, Г. Г. ПЕТРОСЯН,
Г. Л. ГРИГОРЯН и Т. В. БАЛАЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
Факс: (374-10) 55-93-55, E-mail: anorgkim@ysu.am

Поступило 20 VII 2010

Исследован каталитический распад гидроперекиси кумола (ГПК, ROOH) под влиянием комплекса молибдена (VI) с лимонной кислотой в водной среде при 60-80°C. Экспериментально установлено, что каталитически активный гомогенный модельного типа комплекс состава 1:1 [MoO₂²⁺ Cit] в системе образуется между молибденил-ионом (MoO₂²⁺) и цитрат-ионом (Cit). Определены кинетические параметры реакции при 60-80°C и закон скорости каталитического распада ROOH:

$$W_0 = -d[ROOH]_0/dt = K_{кат}[MoO_2^{2+} Cit]_0 [ROOH]_0 = K_{эфф}[ROOH]_0,$$

где $K_{эфф} = K_{кат}[MoO_2^{2+} Cit]_0 = \text{const}$ при данной температуре реакции.

Определена температурная зависимость эффективной константы скорости катализируемой реакции распада ГПК, удовлетворяющей уравнению Аррениуса (Е-в Дж/моль):

$$K_{эфф} = (2,44 \pm 0,20) (10^4 \exp[-(44000 \pm 300)/RT], \text{ мин}^{-1}).$$

Р, с. 3, табл. 3, 6, бл. ссылок 5.

В живом организме окисление органических веществ (белков, липидов, углеводов, спиртов и др.) регулируется различными ферментами. Конечные стабильные продукты (H₂O, N₂, CO₂ и др.) получают в основном в результате распада промежуточных азотсодержащих и гидроперекисных соединений (ROOH), механизм и скорость распада которых регулируются благодаря специфическому действию ферментов – природных гомогенных катализаторов, содержащих ионы металлов переходного ряда. Причем доминирующая роль в каталитическом распаде этих промежуточно образованных гидроперекисных соединений принад-

лежит комплексным соединениям аминсоединений с d-металлами с переменной степенью окисления [1]. Нами в [2-4] было показано, что существует целый класс аминсоединений – аминокислоты (Ас), которые в водных средах непосредственно не реагируют с ROOH и не окисляются ими. Однако в присутствии ионов металлов аминокислоты образуют комплексы различных составов, из которых превалирует комплекс состава 1:1 $[AcM^{2+}]$, вызывающий каталитический распад ROOH по аналогии биокатализаторов каталазного типа [2-4]. Причем, в отличие от указанных комплексов, ионы металлов первого переходного ряда – Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , а также аминокислоты (глицин, пролин, гистидин, лизин и другие), в водной среде в отдельности до 80°C не вызывают распада гидроперекисей [2-4].

В последнее время нами проводятся исследования по комплексообразованию d-элементов VI В-группы – Cr (III), Mo (VI), W (VI), с оксикислотами различных структур, в том числе и с лимонной кислотой [5]. Комплексообразование молибдена с лимонной кислотой в водно-кислых средах протекает между молибденил-ионом MoO_2^{2+} и цитрат-ионом, причем процесс комплексообразования протекает ступенчато – в две стадии с образованием комплексов состава 1:1 и 1:2, константы устойчивости которых составляют: $\beta_1=6.46(10^{12})$, $\beta_2=5.12(10^{12})$ и $\beta_{общ}=3.3(10^{25})$.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

С целью нахождения практического выхода для комплексов d-элементов VI В-группы с оксикислотами нами впервые проведено исследование распада гидроперекиси кумола в присутствии комплекса молибденил-иона MoO_2^{2+} с лимонной кислотой $HO-N_4C_3-(COOH)_3$ (Cit) в водной среде. Экспериментальные кинетические результаты показали, что комплекс состава 1:1 $[MoO_2^{2+} Cit]$ проявляет каталитическое действие на распад ГПК ($C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH$) в водной среде в температурном интервале 60-80°C.

Как показывают данные табл. 1, распад ГПК происходит достаточно быстро, а комплекс состава 1:1 проявляет свойства модельного катализатора каталазного типа: в системе протекает лишь одна реакция – разложение ГПК под многократным каталитическим влиянием $[MoO_2^{2+} Cit]$. Надо отметить, что до температуры 80°C в присутствии только молибденил-иона MoO_2^{2+} или лимонной кислоты гидроперекись не распадается и это происходит только при совместном присутствии этих компонентов, т.е. при наличии образовавшегося в системе указанного комплекса (табл. 1). По данным табл. 1 определены зависимости расхода гидроперекиси во времени при различных исходных концентрациях комплекса. Отметим, что концентрация комплекса равняется ис-

ходной концентрации MoO_2^{2+} , т.к. образовавшийся комплекс $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]$ не может иметь концентрацию больше концентрации молибден-иона, с учетом того, что исходная концентрация лимонной кислоты (0,03-0,05 моль/л) почти на два порядка больше концентрации молибден-иона. Следовательно, концентрацию комплекса $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]$ можно заменить на концентрацию $[\text{MoO}_2^{2+}]$, что и нами сделано.

Данные табл. 2 показывают, что порядок реакции каталитического распада ГПК по комплексу и гидроперекиси равняется единице. По экспериментальным данным определена скорость каталитического распада гидроперекиси под действием комплекса $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]$, выражающаяся кинетическим уравнением:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{кат}}[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}}[\text{ROOH}]_0,$$

где $K_{\text{эфф.}} = K_{\text{кат}}[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0 = \text{const}$ при данной температуре, т.к. молибден-ион и лимонная кислота, а также комплекс, как отмечено выше, в ходе реакции не расходуются.

Для оценки энергетики реакционного процесса каталитического распада ГПК исследовали температурную зависимость реакции в интервале температур 60-80°C (рис.1).

Таблица 1

Расход (X) гидроперекиси во времени в зависимости от исходной концентрации комплексного катализатора $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0$ при 70°C, $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Cit}]_0 = 0,05$ моль/л.

$[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0$, моль/л	$2 \cdot 10^{-3}$		$0,7 \cdot 10^{-3}$		$0,2 \cdot 10^{-3}$	
□	t, мин	$10^2 \cdot X$, моль/л	t, мин	$10^2 \cdot X$, моль/л	t, мин	$10^2 \cdot X$, моль/л
1	0	0	0	0	0	0
2	5	0,71	5	0,32	10	0,25
3	10	0,95	10	0,70	30	0,57
4	20	1,17	20	0,80	60	0,86
5	30	1,32	30	0,98	90	1,07
6	60	1,83	60	1,39	120	1,11

Таблица 2

Зависимость начальной скорости распада ГПК от исходной концентрации комплекса $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0$ при 70°C , $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Cit}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$

№	$10^3 \cdot [\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0$, моль/л	$W_0 \cdot 10^2$, моль/л·мин	$W_0 / [\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0 = \text{const}$
1	2,0	2,50	12,50
2	0,7	0,87	12,43
3	0,2	0,25	12,50

$\eta_{\text{комп.}} = 1$

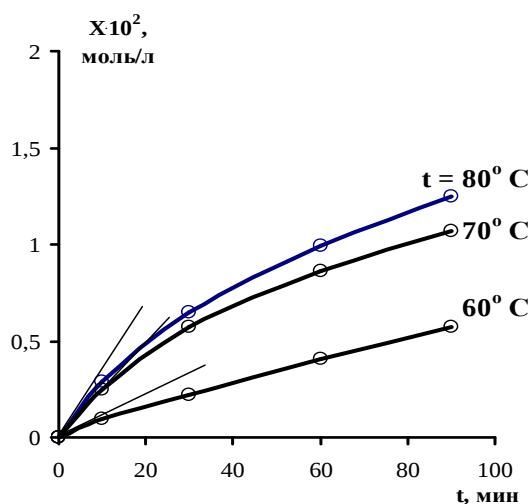


Рис. 1. Температурная зависимость каталитического распада ГПК под влиянием комплексного катализатора $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0$, $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Cit}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

По рис. 1 при указанных температурах рассчитаны нулевые скорости (W_0) и константы скорости (K) реакции, приведенные в табл. 3, по данным которой составлена графическая зависимость в аррениусовских координатах (рис. 2).

Таблица 3

Зависимость начальной скорости (W_0) и констант скоростей (K) каталитического распада ГПК под действием комплексного катализатора $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0$ от температуры. $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Cit}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $t = 80, 70, 60^\circ\text{C}$.

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$10^4 \cdot 1/T$	W_0 , моль/л·мин	$-10 \lg W_0$	$10^3 K$, мин ⁻¹	$-10^2 \lg K$
80	353	28,33	$3,75 \cdot 10^{-4}$	34,26	5,75	22,40
70	343	29,16	$2,40 \cdot 10^{-4}$	36,20	4,03	23,93
60	333	30,00	$1,50 \cdot 10^{-4}$	38,40	2,20	26,58

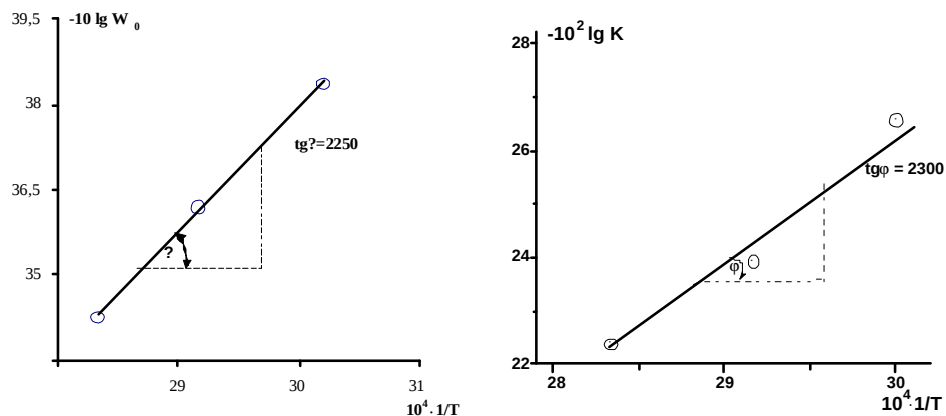


Рис. 2. Зависимость $\lg W_0$ и $\lg K$ от $1/T$ для расчета энергии активации каталитической реакции $\text{ROOH} + [\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]_0$.

По рис. 2 графически рассчитана эффективная энергия активации (E) реакции каталитического распада ГПК под действием комплексного катализатора: $\text{tg} \varphi = 2300$, $E = 4,57 \cdot \text{tg} \varphi = 4,57 \cdot 2300 = 10500$ кал/моль. $E_{\text{эфф}} = 10500$ (100 кал/моль = 4400 ± 300 Дж/моль, а предэкспонент: $\overline{PZ} = (2,44 \pm 0,2)(10^4$.

Итак, температурная зависимость эффективной константы скорости реакции выражается уравнением:

$$K_{\text{эфф}} = (2,44 \pm 0,2) (10^4 \exp[-(44000 \pm 300)/RT]), \text{ мин}^{-1} (E - \text{ в Дж/моль}).$$

Как отметили выше, молибденил-ион и лимонная кислота, образующие комплексный катализатор состава 1:1, в процессе реакции распада ROOH сами не окисляются, не расходуются; так же и комплекс $[\text{MoO}_2^{2+} \text{Cit}]$, действуя как модельный катализатор каталазного типа, многократно катализирует распад гидроперекиси в водной среде (рис.3). Как видно, после полного расхода ROOH по первой реакции:



без добавления компонентов (т.е. комплекса) новой порции в ту же систему добавляли гидроперекись того же исходного количества и при той же температуре проводили кинетику распада ГПК. Получаются одинаковые данные по расходу ROOH и скорости реакции по первой (о), второй (Δ) и третьей (х) реакциям (рис. 3).

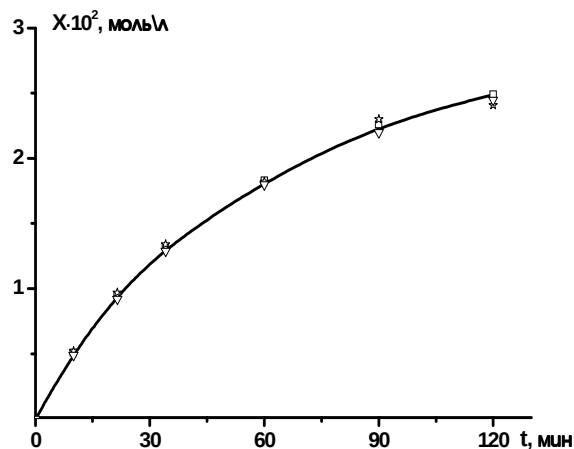


Рис. 3. Каталитический распад ГПК по первой (o), второй (Δ) и третьей (x) реакциям при 70°C, [ГПК]₀ = 0,05 моль/л, [MoO₂²⁺ Cit]₀ = 2 · 10⁻³ моль/л.

Таким образом, комплекс проявляет многократное каталитическое влияние на распад гидроперекиси без расходования и изменения своей исходной постоянной концентрации, проявляя свойства модельного гомогенного катализатора ферментативного типа.

ԼԻՍՈՆԱԹՅՈՒՆ ՀԵՏ ՍՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI) ԱՌԱՋԱՅՐԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍԸ ՈՐՊԵՍ ՀՈՄՈԳԵՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՀԱՄԱՐ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Տ. Վ. ԲԱԼԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կոմոլի հիդրոպերօքսիդի (ROOH) կատալիտիկ քայքայումը լիմոնաթթվի հետ մոլիբդենի (VI) առաջացրած կոմպլեքսի ազդեցությամբ ջրային միջավայրում, 60-80°C միջակայքում: Փորձական ճանապարհով հաստատվել է, որ կատալիտիկորեն ակտիվ 1:1 բաղադրության հոմոգեն մոդելային տիպի կոմպլեքսը համակարգում առաջանում է մոլիբդենիլ-իոնի MoO_2^{2+} և ցիտրատ իոնի՝ Cit միջև $[\text{MoO}_2^{2+} \text{ Cit}]$: Որոշվել են հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման կինետիկական պարամետրերը և ռեակցիայի արագության օրենքը.

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{լսմ}} [\text{MoO}_2^{2+} \text{ Cit}]_0 ([\text{ROOH}]_0 = K_{\text{էֆ}} [\text{ROOH}]_0,$$

որտեղ $K_{\text{էֆ}} = K_{\text{լսմ}} [\text{MoO}_2^{2+} \text{ Cit}]_0 = \text{const}$ տվյալ ջերմաստիճանում:

Որոշվել է հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման ռեակցիայի արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը, որը բավարարում է Արենիուսի հավասարմանը (E՝ Ջոուլ/մոլ).

$$K_{\text{էֆ}} = (2,44 \pm 0,20) (10^4 \exp[-(44000 \pm 300)/RT], \text{րոպե}^{-1}.$$

THE COMPLEX FORMED BY CITRIC ACID AND MOLYBDENYL (VI) IONS AS HOMOGENEOUS CATALYST FOR CUMENE HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTION

S. K. GRIGORYAN, E. E. CHAPANTSYAN, G. G. PETROSYAN,
G. L. GRIGORYAN and T. V. BALAYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia
Fax: (374-10) 55-93-55, E-mail: anorgkim@ysu.am

The decomposition of cumene hydroperoxide in aqueous solution induced by the complex formed by citric acid and molybdenyl ion (VI) in the temperature range 60-80°C has been studied.

It was established experimentally that the catalytically active homogeneous model complex is of the composition 1:1 (MoO_2^{2+} and citrate ion Cit) [MoO_2^{2+} Cit].

The reaction law and the kinetic parameters have been determined:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{cat}}[\text{MoO}_2^{2+} \text{ Cit}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{eff}}[\text{ROOH}]_0,$$

where $K_{\text{eff}} = K_{\text{cat}}[\text{MoO}_2^{2+} \text{ Cit}]_0 = \text{const}$ at the given temperature.

The reaction rate dependence on temperature has been determined which obeys Arrhenius's law: $K_{\text{eff}} = (2,44 \pm 0,20) (10^4 \exp[-(44000 \pm 300)/RT], \text{ min}^{-1})$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неорганическая биохимия / под ред. Г.М. Эйхгорна. М., Мир, 1978, т. 1, с. 93, 443; т. 2, с.88, 94.
- [2] Григорян С.К., Бабалян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 15.
- [3] Григорян С.К., Григорян К.Р., Петросян Г.Г., Григорян Г.Л., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №1-2, с. 44.
- [4] Григорян С.К., Григорян К.Р., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я., Григорян Г.Л. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 12.
- [5] Балаян Т.В., Капанцян Э.Е., Зейтагян Г.М., Саркисян Р.А., Григорян С.К. // Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 2008, №2, с. 74.