

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.49:546.56

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСА
ИОНА КОБАЛЬТА (II) С ЛЕЙЦИНОМ НА РАСПАД
ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С. К. ГРИГОРЯН, М. Г. АРУТЮНЯН и Г. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: gevsgrig@ysu.am

Поступило 23 XII 2011

Кинетически установлено образование комплекса состава 1:1 между кобальт-ионом (Co^{2+}) и лейцином (Лей), проявляющего себя как модельный катализатор распада гидропероксида кумола (ROOH) в изучаемой системе $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} + \text{Лей} + \text{ROOH}$. Выведено кинетическое уравнение скорости каталитического распада ROOH под действием комплексного катализатора $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}]$:

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

Температурная зависимость эффективной константы ($K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Лей}]_0$) скорости распада ROOH в интервале 50–70°C выражается аррениусовским уравнением (Ев *кДж/моль*):

$$K_{\text{эфф}} = (8.38 \pm 0.05) 10^9 \exp[-75 \pm 0.3/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылок 10.

С целью получения сравнительных экспериментальных и обобщающих закономерностей влияния различных аминокислот природного происхождения и ионов металлов (II) первого переходного ряда (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др.) на кинетику каталитического распада гидропероксидов кумола (ГПК) и трет-бутила (ГПТБ) в водной среде нами проводились и проводятся исследования межмолекулярных взаимодействий компонентов, комплексообразования между ними и кинетических закономерностей реакций [1–4,6,7]. Спектроскопическими и кинетическими методами нами ранее было установлено образование в сложной системе бинарных комплексов состава 1:1 и 1:2 [1,2,6]. Показано [2,4,7], что из них в системе превалирует комплекс состава 1:1, являющийся гомогенным модельным катализатором каталазного типа реакции распада гидропероксидов (ROOH) в водных растворах. В последнее время нами изучено комплексообразо-

вание иона меди (II) с лейцином и изолейцином [6], а также каталитический распад ГПК в водном растворе под влиянием комплекса иона меди (II) с лейцином состава 1:1 [7].

В данной работе изучена кинетика каталитического распада ГПК под влиянием образующегося в изучаемой системе комплекса $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}]$, определены кинетические параметры реакции. Как и в случае ранее нами использованных других аминокислот и ионов металлов (II) [1-4,7], в присутствии лейцина и кобальт (II)-иона (а также Cu^{2+} , Ni^{2+}) в отдельности гидропероксид не распадается. Распад ROOH происходит при совместном наличии аминокислоты (Ac) и иона металла (Me^{2+}) в растворе и только при образовании комплексов $[\text{Me}^{2+}\text{Ac}]$, под действием которых происходит каталитический распад гидропероксидов в водной среде.

Кинетика реакции каталитического распада ГПК под влиянием комплекса $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}]$. В качестве аминокислоты как лиганда использован лейцин марки "х.ч.", а в качестве комплексообразователя – ион кобальта (II) в виде соли $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а". За скоростью реакции следили по расходу ROOH йодометрическим методом титрования. Как было отмечено, в присутствии компонентов (Co^{2+} и Лей) в отдельности гидропероксид не распадается, и лишь при их совместном наличии образовавшийся комплекс вызывает каталитический распад гидропероксида. Исследования проведены при температурах 50, 60 и 70°C. Выведено кинетическое уравнение скорости каталитического распада гидропероксида кумола. Для определения порядка реакции по компонентам (а также по комплексу) была исследована зависимость начальной скорости реакции (W_0) от исходных концентраций реагирующих компонентов системы, что позволило вывести кинетическое уравнение каталитической реакции. Исследовано также влияние температуры на скорость реакции.

Зависимость скорости каталитической реакции от исходной концентрации иона кобальта (II) была изучена в интервале концентрации $[\text{Co}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при постоянной концентрации $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0.035$ или 0.050 моль/л. Экспериментальные данные представлены на рис. 1, по которому определены значения эффективных констант скоростей ($K_{\text{эфф}}$). Значения начальных скоростей (W_0) реакции (табл. 1) рассчитаны графическим дифференцированием из зависимости расхода ГПК-х от t.

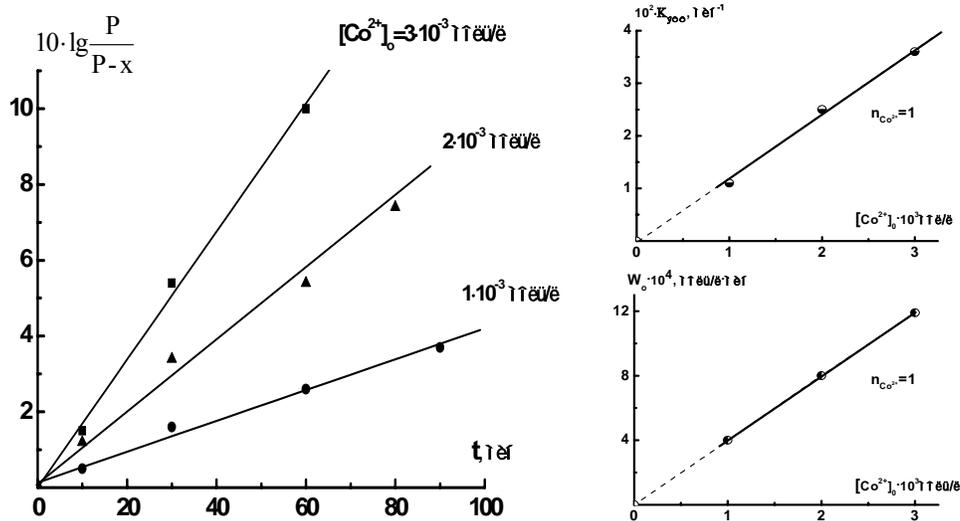


Рис. 1. Иллюстрация первого порядка реакции по ГПК и Co^{2+} : P – исходная, x – израсходованная, а P-x – текущая концентрация ГПК (в моль/л), $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0.05$ моль/л, $t = 70^\circ \text{C}$.

Таблица 1

Значения W_0 при различных исходных концентрациях кобальт (II)-иона.
 $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0.05$ моль/л, $t = 70^\circ \text{C}$.

$[\text{Co}^{2+}]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$W_0 \cdot 10^4$, моль/л·мин	$W_0 / [\text{Co}^{2+}]_0 = \text{const}$
3	11.9	0.397
2	8.0	0.400
1	4.0	0.400

Прямолинейные зависимости $\lg(P/P-x)$ от t (рис.1) показывают, что порядок реакции по гидропероксиду $\text{П}_{\text{ГПК}} = 1$. Порядок по иону кобальта (II) тоже равен единице $\text{П}_{\text{Co}^{2+}} = 1$, на что показывает постоянство соотношений $W_0 / [\text{Co}^{2+}]$ (табл. 1). Прямолинейные зависимости, проходящие через начало координат графика (рис.1), означают не только первый порядок по иону кобальта (II), но и то, что в сложной реакционной системе $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} + \text{Лей} + \text{ROOH}$ протекает лишь одна реакция – распад ГПК, катализируемый комплексом иона кобальта (II) с лейцином $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}]$.

Порядок реакции по лейцину был также определен графическим дифференцированием из кривых зависимости расхода гидропероксида во времени (x от t), определяя начальные скорости реакции (W_0) при различных исходных концентрациях лейцина (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость начальной скорости реакции от исходных концентраций лейцина. $[ГПК]_0 = 0.035$ моль/л, $[Co^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 70^\circ C$.

$[Лей]_0 \cdot 10^2$, моль/л	$W_0 \cdot 10^4$, моль/л·мин	$10^3 \cdot W_0 / [Лей]_0 = const$
10	16.0	16
5	8.0	16
4	6.4	16

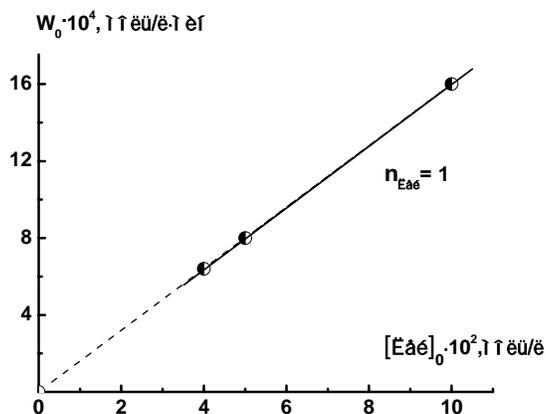
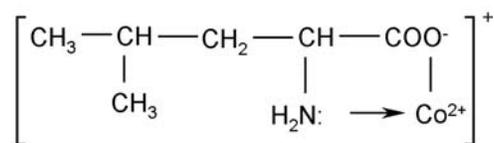


Рис. 2. Иллюстрация первого порядка реакции по лейцину.

Постоянство соотношения $W_0/[Лей]_0$ (табл. 2), а также прямолинейность зависимости W_0 от $[Лей]_0$ (рис. 2) показывают, что порядок по лейцину $n_{Лей} = 1$. Необходимо отметить, что первый порядок по иону кобальта (II) и по лейцину подтверждает, что образующийся в системе комплекс имеет состав именно 1:1 — $[Co^{2+}Лей]$. В комплексе хелатный ион кобальта (II) связан с карбоксильной группой электростатическим взаимодействием, а с аминной группой — координационной связью, что показано как нашими ранними исследованиями [1-4], так и работами [5,8,9]:



К такому же заключению пришли и авторы работы [10], в которой изучено комплексообразование лейцина с двухвалентной медью.

Так как исходная концентрация иона кобальта (II) была на 1-2 порядка меньше, чем концентрация аминокислоты — лейцина, то исходную концентрацию образовавшегося в исследуемой системе каталитически активного гомогенного комплексного катализатора состава 1:1 можно считать равной исходной концентрации комплексообразователя — иона кобальта (II).

Таким образом, скорость реакции каталитического распада ГПК в изучаемой системе $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} + \text{Лей} + \text{ROOH}$ выражается следующим кинетическим уравнением:

$$W_o = -d[\text{ROOH}]_o/dt = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_o [\text{Лей}]_o [\text{ROOH}]_o = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_o,$$

где $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_o [\text{Лей}]_o = \text{const}$ при данной температуре.

Нами определена также температурная зависимость константы скорости распада ГПК. С этой целью каталитическая реакция ГПК+[Co²⁺Лей] нами изучена в интервале температур 50-70°С, при постоянных исходных концентрациях реагентов: $[\text{ГПК}]_o = [\text{Лей}]_o = 0.050 \text{ моль/л}$, $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Эти экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кинетические данные каталитической реакции ГПК+[Co²⁺Лей] при 50,60 и 70°С. $[\text{ГПК}]_o = [\text{Лей}]_o = 0.050 \text{ моль/л}$, $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

50°С			60°С			70°С		
t, мин	$x \cdot 10^2$, моль/л	$10 \cdot \lg(P/P-x)$	t, мин	$x \cdot 10^2$, моль/л	$10 \cdot \lg(P/P-x)$	t, мин	$x \cdot 10^2$, моль/л	$10 \cdot \lg(P/P-x)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0.21	0.32	10	0.42	0.56	10	0.78	1.16
30	0.61	1.11	30	1.21	1.90	30	1.85	3.53
60	0.82	1.51	60	1.41	2.31	60	2.33	5.23
90	1.26	2.50	90	1.81	3.28	90	2.58	6.48

Из прямолинейной зависимости $\lg(P/P-x)$ от t, составленной по данным табл. 3, рассчитаны значения эффективной константы скорости реакции ($K_{\text{эфф}}$) при указанных температурах. Эти данные приведены в табл.4 и удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 3). Графически рассчитаны также значения предэкспоненты (\overline{PZ}) и эффективной энергии активации ($E_{\text{эфф}}$) каталитической реакции (табл. 4).

Таблица 4

Значения эффективной константы скорости ($K_{\text{эфф}}$) при различных температурах. $[\text{ГПК}]_o = [\text{Лей}]_o = 0.05 \text{ моль/л}$, $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

T, K	$1/T \cdot 10^4$	$K_{\text{эфф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$-10 \cdot \lg K_{\text{эфф}}$	$E_{\text{эфф}}$ и \overline{PZ}
343	29.15	2.53	15.69	$E_{\text{эфф}} = 75 \text{ кДж/моль}$. $\overline{PZ} = 8.38 \cdot 10^9$
333	30.00	1.20	19.21	
323	30.96	0.52	22.84	

$$W_o = -d[ROOH]_o/dt = K_{\text{cat}} [Co^{2+}]_o [Leu]_o [ROOH]_o = K_{\text{eff}} [ROOH]_o$$

50-70°C տիրույթում արագության էֆեկտիվ հաստատունի ($K_{\text{eff}} = K_{\text{cat}} [Co^{2+}]_o [Leu]_o = \text{const}$) ջերմաստիճանային կախումը արտահայտվում է Արենիուսի հետևյալ հավասարումով (E-ն՝ կՋ/մոլ)։

$$K_{\text{eff}} = (8.38 \pm 0.05) 10^9 \exp[-75 \pm 0.3/RT] \text{ րնպե}^{-1}$$

STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF THE COMPLEX FORMED BETWEEN Co (II) AND LEUCINE ON THE DECAY OF CUMENE HYDROPEROXIDE IN AQUEOUS SOLUTION

S. K. GRIGORYAN, M. G. HARUTYUNYAN and G. S. GRIGORYAN

Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: gevsgrig@ysu.am

The formation of 1 Co (II) : 1 Leucine (Leu) complex is established. It acts as a model homogeneous catalyst on the decay of cumene hydroperoxide (ROOH) in the studied system $H_2O + Co^{2+} + Leu + ROOH$. The ROOH catalytic decay rate law is:

$$W_o = -d[ROOH]_o/dt = K_{\text{cat}} [Co^{2+}]_o [Leu]_o [ROOH]_o = K_{\text{eff}} [ROOH]_o$$

where $K_{\text{eff}} = K_{\text{cat}} [Co^{2+}]_o [Leu]_o = \text{const}$.

The temperature dependence of the ROOH decay rate effective constant K_{eff} in the 50-70°C temperature range can be expressed by Arrhenius equation (E is in kJ/mol):

$$K_{\text{eff}} = (8.38 \pm 0.05) 10^9 \exp[-75 \pm 0.3/RT] \text{ min}^{-1}$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян С.К., Бабалян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 15.
- [2] Григорян С.К., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 12.
- [3] Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. // Вестник Инженерной академии, 2008, т. 5, №1, с. 130.
- [4] Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. // Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 2008, т. 3, с. 112.
- [5] Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991, 536 с.
- [6] Григорян Г.С. / Тезисы докладов XI Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", Россия, Иваново, 10-14 октября 2011 г., с. 165.
- [7] Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Григорян Г.Л., Арутюнян М.Г., Григорян С.К. // Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 2012, т. 1, с. 26.
- [8] Болотин С.Н., Ващук А.В., Панюшкин В.Т. // ЖОХ, 1996, т. 6, вып. 8, с. 1360.
- [9] Rusu D., Stanila A., Marian I.O., Marian C.O., Rusu M., Lucaciu R. // Rev. Chim., 2009, v. 60, 19, p. 939.
- [10] Marcu A., Stanila A., Rusu D., Rusu M., Cozar O., David L. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 2007, v. 9, №3, p. 741.