

*Химия*

УДК 541.49:546.56

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСА  
ИОНА НИКЕЛЯ(II) С ЛЕЙЦИНОМ НА РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА  
КУМОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН\*, М. Г. АРУТЮНЯН, Г. С. ГРИГОРЯН

*Кафедра неорганической химии ЕГУ, Армения*

Установлено образование комплекса между ионом никеля(II) и лейцином (Лей) состава 1:1 ( $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]$ ), проявляющего себя как модельный гомогенный катализатор для распада гидропероксида (ROOH) кумола в изучаемой системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{Лей}-\text{ROOH}$ . Определен закон скорости каталитического распада ROOH под влиянием комплексного катализатора  $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]$ :  $W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{кат}}[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}}[\text{ROOH}]_0$ .

В интервале от 50 до 70°C температурная зависимость эффективной константы скорости ( $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}}[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]_0 = \text{const}$ ) реакции распада ROOH выражается аррениусовским уравнением (энергия активации в кДж/моль):

$$K_{\text{эфф}} = (1,87 \pm 0,02)10^5 \exp[-46,6 \pm 0,20 / RT], \text{ мин}^{-1}.$$

**Ключевые слова:** катализ, комплексообразование, ион металла, кинетика реакции, гидропероксид.

С целью получения сравнительных экспериментальных и обобщающих результатов действия аминокислот (Ac) и ионов металлов(II) первого переходного ряда ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.) на кинетику каталитического распада гидропероксидов (ROOH) кумола (ГПК) и трет-бутила в водной среде нами проводятся исследования межмолекулярных взаимодействий компонентов, комплексообразования между ними и кинетики этих систем [1–5]. Спектроскопическими и кинетическими методами было показано образование в сложной системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ac}-\text{Me}^{2+}-\text{ROOH}$  бинарных комплексов состава 1:1 и 1:2 [1–3, 5], из которых превалирует комплекс состава 1:1  $[\text{Me}^{2+}\text{Ac}]$ , являющийся гомогенным катализатором каталазного типа для распада ROOH в водных растворах.

В настоящей работе в продолжение этих исследований впервые изучена кинетика распада ГПК под действием комплекса  $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]$  в водной среде. Как и в случае ранее использованных других аминокислот и ионов металлов [1–3] в присутствии лейцина и никель-иона ( $\text{Ni}^{2+}$ ) в отдельности ROOH не распадается. Распад происходит при их совместном наличии в растворе [6]. При этом сначала образуется модельный комплекс состава  $[\text{Me}^{2+}\text{Ac}]$ , дальнейшее

\* E-mail: [anorgkim@ysu.am](mailto:anorgkim@ysu.am)

взаимодействие которого приводит к образованию в системе нового активированного промежуточного комплекса  $[\text{ROOH}\cdots(\text{Me}^{2+}\text{Ac})]$ , который распадается на конечные стабильные продукты – кислород и фенилизопропанол (с  $\sim 100\%$ -м выходом).

**Экспериментальная часть.** Кинетика каталитического действия комплекса  $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]$  состава 1:1 на распад ГПК изучена при температурах 50, 60 и 70<sup>0</sup>С. За скоростью реакции следили по расходу ГПК йодометрическим методом [1]. Для установления закона скорости распада гидропероксида определены кинетические порядки реакции по компонентам. Для этого исследована зависимость начальной скорости реакции ( $W_0$ ) от исходных концентраций реагирующих компонентов системы (ГПК,  $\text{Ni}^{2+}$ , Лей) при отмеченных температурах. Тем самым определен порядок реакции также по комплексу  $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]$  и выведено кинетическое уравнение изучаемой каталитической реакции распада ГПК.

Изучена зависимость скорости каталитической реакции от исходной концентрации иона никеля  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л при постоянных концентрациях гидропероксида и аминокислоты  $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0,030$  или 0,050 моль/л при температуре 70<sup>0</sup>С. По полученным экспериментальным данным построен рис. 1. Значения  $W_0$  реакции при различных  $[\text{Ni}^{2+}]_0$  определены графической дифференциацией по кривым экспериментальной зависимости расхода  $\text{ROOH}$  ( $x$ ) от времени (табл. 1). Линейная зависимость  $\lg P/P - x$  от времени показывает, что порядок по ГПК равняется единице.

Таблица 1

Зависимость начальной скорости реакции от исходной концентрации иона никеля(II) при 70<sup>0</sup>С и  $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0,05$  моль/л (определение порядка по  $\text{Ni}^{2+}$ )

$[\text{Ni}^{2+}]_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$W_0 \cdot 10^4$ , моль/л·мин	$W_0 \cdot 10 / [\text{Ni}^{2+}]_0 = \text{const}$
3	7,20	2,400
2	4,81	2,405
1	2,40	2,400

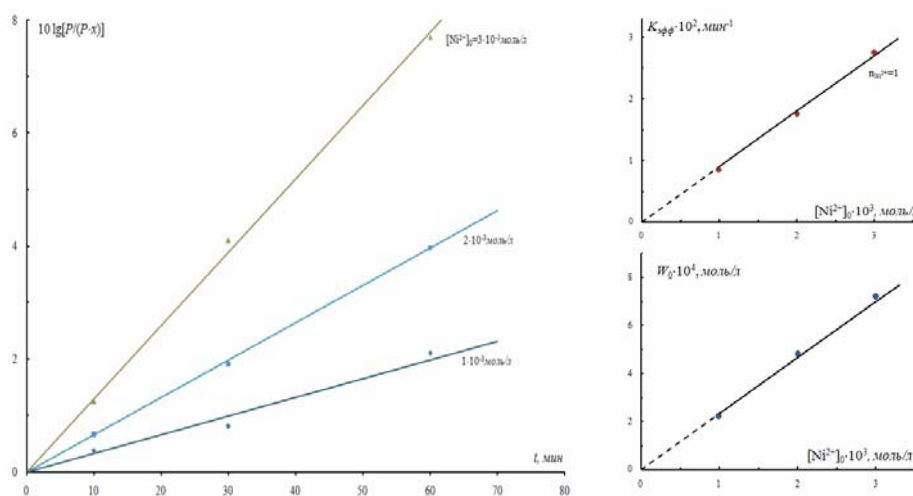


Рис. 1. Порядок реакции по ГПК и  $\text{Ni}^{2+}$  при 70<sup>0</sup>С:  $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0,050$  моль/л.

Из данных табл. 1 видно, что порядок по иону никеля(II) также равняется единице, так как соотношение  $W_0/[Ni^{2+}] = const$ . Это подтверждают и линейные зависимости  $W_0$  и эффективной константы скорости ( $K_{эфф}$ ) от  $[Ni^{2+}]_0$  (рис. 1).

Линейные зависимости  $K_{эфф}$  и  $W_0$  от  $[Ni^{2+}]_0$  означают не только первый кинетический порядок по иону никеля(II), но и то, что в реакционной системе  $H_2O-Ni^{2+}$ -Лей-ГПК протекает лишь одна реакция – распад ROOH, катализируемый комплексом  $[Ni^{2+}Лей]$  (прямые линии проходят через нулевые точки графиков).

Порядок реакции по лейцину рассчитан аналогично по кривым зависимости расхода ГПК от времени определением  $W_0$  при различных  $[Лей]_0$ . Экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения начальных скоростей реакции при различных исходных концентрациях лейцина:

$[ГПК]_0 = 0,050$  моль/л,  $[Ni^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $70^{\circ}C$

$[Лей]_0 \cdot 10^2$ , моль/л	$W_0 \cdot 10^4$ , моль/л·мин	$W_0 \cdot 10^3 / [Лей]_0 = const$
5,0	4,25	8,50
4,0	3,40	8,50
2,5	2,12	8,48

Постоянство соотношения  $W_0/[Лей]_0$  в табл. 2, а также линейность

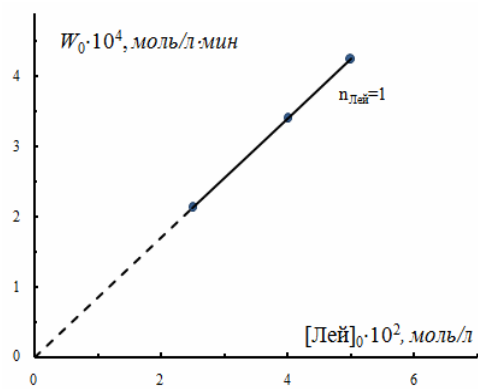
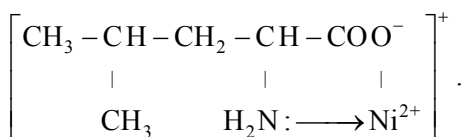


Рис. 2. Первый порядок реакции по лейцину.

зависимости  $W_0$  от  $[Лей]_0$  на рис. 2 показывают, что порядок по лейцину равен 1.

Итак, первый порядок по иону никеля(II) и лейцину означает, что образовавшийся комплекс как катализатор распада ROOH имеет именно состав 1:1. В хелатном бинарном комплексе ион никеля(II) связан с карбоксильной группой через электростатическое взаимодействие, а с аминной группой аминокислоты – через координационную связь [3, 7]:



Необходимо отметить, что концентрация образующегося в системе каталитически активного гомогенного комплексного катализатора  $[Ni^{2+}Лей]$  не может быть больше, чем  $[Ni^{2+}]_0$ , так как  $[Лей]_0$  на 2–3 порядка больше, чем исходная концентрация никеля(II). Поэтому концентрацию комплексного катализатора в системе считаем равной  $[Ni^{2+}]_0$ , что вытекает также из первых порядков реакции по лейцину и иону никеля(II).

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных закон скорости реакции каталитического распада ГПК под действием

комплексного катализатора  $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]$  в водной среде выражается следующим кинетическим уравнением:

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

где  $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}}[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]_0 = \text{const}$  для данной температуры.

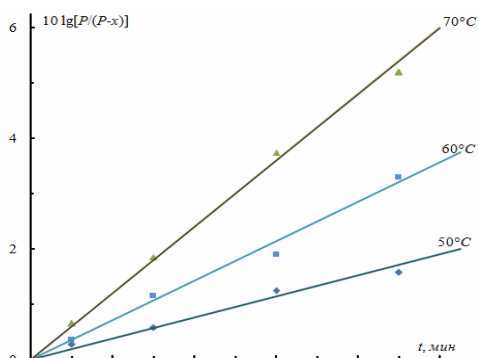


Рис. 3. Температурная зависимость реакции каталитического распада ГПК:  $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ .

Нами также определена температурная зависимость каталитической реакции ГПК+ $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]$  в интервале температур 50–70°C при постоянных исходных концентрациях реагентов:  $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ .

По полученным экспериментальным данным построен график зависимости  $\lg P/(P-x)$  от времени при температурах 50, 60 и 70°C (рис. 3) и рассчитаны значения  $K_{\text{эфф}}$  гомогенной каталитической реакции при указанных температурах (табл. 3).

Таблица 3

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$1/T \cdot 10^4, \text{K}^{-1}$	$K_{\text{эфф}} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$-10 \cdot \lg K_{\text{эфф}}$	Значения $E_{\text{эфф}}$ и $\overline{PZ}$
70	343,15	29,14	1,35	18,70	$E_{\text{эфф}} = 11,15 \text{ ккал/моль} = 46,6 \text{ кДж/моль}$ $\overline{PZ} = 1,87 \cdot 10^5$
60	333,15	30,02	0,81	20,97	
50	323,15	30,95	0,46	23,37	

Данные табл. 3 удовлетворяют уравнению Аррениуса. Из линейной зависимости  $\lg K_{\text{эфф}}$  от  $1/T$  графически рассчитаны значения предэкспоненты ( $\overline{PZ}$ ) и эффективной энергии активации ( $E_{\text{эфф}}$ ) реакции. Температурная зависимость  $K_{\text{эфф}}$  выражается следующим уравнением ( $E_{\text{эфф}}$  в  $\text{кДж/моль}$ ):

$$K_{\text{эфф}} = (1,87 \pm 0,02) 10^5 \exp[(-46,6 \pm 0,20) / RT], \text{ мин}^{-1}.$$

Поступила 01.11.2011

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян С.К., Григорян Г.Л., Варданян Е.Я. Кинетика каталитического распада гидропероксида трет-бутила под действием хелатного комплекса глицината меди в водной среде. // Хим. ж. Армении, 1994, т. 47, № 1–3, с. 117.
2. Григорян С.К., Бабалян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. Каталитическая активность комплексов меди(II) с гистидином на распад гидропероксида кумола в водной среде. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, № 3–4, с. 15.
3. Григорян С.К., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. Комплексообразование лизина с ионами металлов(II) и влияние комплексов на распад гидропероксида кумола в водной среде. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, № 4, с. 12.
4. Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. Влияние никеля(II) на кинетику реакции гидропероксида кумола с метионином в водной среде. // Вестник Инженерной Академии, 2008, т. 5, № 1, с. 130.

5. Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. Каталитическое влияние иона кобальта(II) на кинетику реакции гидропероксида кумола с метионином в водной среде. // Ученые записки ЕГУ, 2008, № 3, с. 112–117.
6. Григорян Г.С., Григорян С.К. Аминокислотные комплексы металлов(II) как модельные катализаторы каталазного типа, разлагающие гидропероксиды в водной среде. Международная конференция “Современные проблемы химической физики”. Труды научной конференции. Ер., 2008, с. 92–93.
7. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, 536 с.

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ԼԵՅՅԻՆԻ ՀԵՏ ՆԻԿԵԼ(II) ԻՈՆԻ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ  
ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՒՄՈԼԻ  
ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՎՐԱ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

#### Ա մ փ ո լ ո ս

Հաստատվել է լեյցինի (Leu) հետ նիկել(II) իոնի ( $\text{Ni}^{2+}$ ) առաջացրած 1:1 բաղադրությամբ համակարգի առաջացումը, որը հետազոտվող  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{Leu}-\text{ROOH}$  համակարգում իրեն ցուցաբերում է որպես մոդելային հոմոգեն կատալիզատոր կոմպլեքսի հիդրոպերօքսիդի (ROOH) քայքայման համար:

Որոշվել է  $[\text{Ni}^{2+}\text{Leu}]$  համակարգի ազդեցությամբ ԿՀՊ-ի կատալիտիկ քայքայման արագության օրենքը.

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{կատ}}[\text{Ni}^{2+}\text{Leu}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{էֆ}}[\text{ROOH}]_0:$$

Արագության էֆեկտիվ հաստատունի ( $K_{\text{էֆ}} = K_{\text{կատ}}[\text{Ni}^{2+}\text{Leu}]_0 = \text{const}$ ) ջերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է արենիուսական հետևյալ հավասարումով (ակտիվացման էներգիան՝  $42 \text{ կՋ/մոլ}$ ).

$$K_{\text{էֆ}} = (1,87 \pm 0,02)10^5 \exp[(-46,6 \pm 0,20)/RT], \text{ րոպե}^{-1}:$$

S. K. GRIGORYAN, M. G. HARUTUNYAN, G. S. GRIGORYAN

#### STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL(II)–LEUCINE COMPLEX ON THE DECAY OF CUMENE HYDROPEROXIDE IN AQUEOUS SOLUTION

#### Summary

The formation of Ni(II)–Leucine (Leu) complex (1:1) is established. It acts as a model homogeneous catalyst on the decay of cumene hydroperoxide (ROOH) in the studied system  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{Leu}-\text{ROOH}$ . ROOH catalytic decay rate law is:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{cat}}[\text{Ni}^{2+}\text{Leu}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{eff}}[\text{ROOH}]_0.$$

The temperature dependence of ROOH decay rate effective constant  $K_{\text{eff}}$  ( $K_{\text{eff}} = K_{\text{cat}}[\text{Ni}^{2+}\text{Leu}]_0 = \text{const}$ ) in the 50–70°C temperature range can be expressed by Arrhenius equation (the activation energy is expressed in  $\text{kJ/mol}$ ):

$$K_{\text{eff}} = (1.87 \pm 0.02)10^5 \exp[(-46.6 \pm 0.20)/RT], \text{ min}^{-1}.$$