

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 (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , 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 (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

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°C . 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, 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°C . 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 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°C и $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0,05$ моль/л (определение порядка по 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

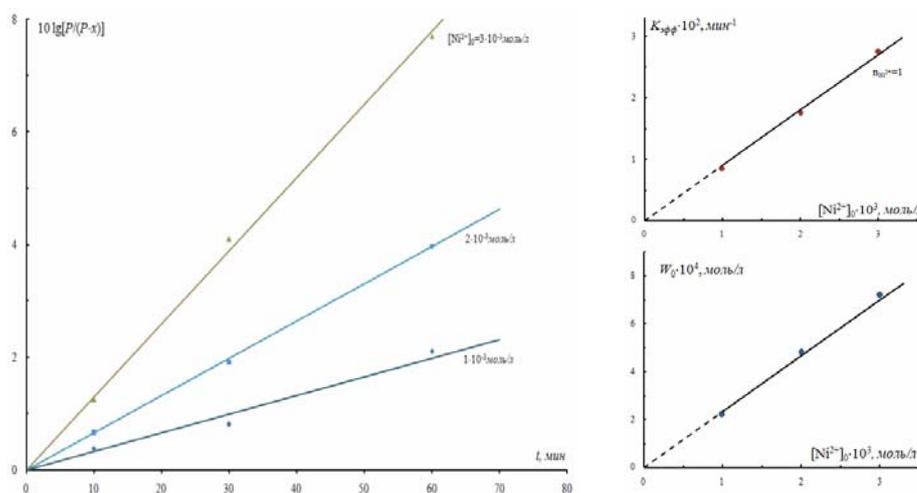


Рис. 1. Порядок реакции по ГПК и Ni^{2+} при 70°C : $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0,050$ моль/л.

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

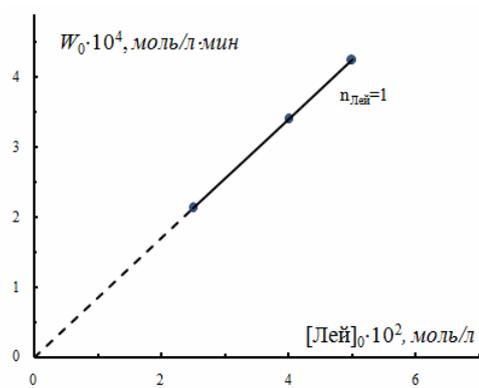
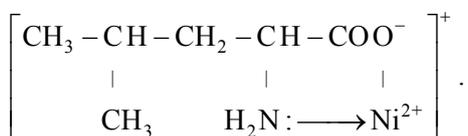


Рис. 2. Первый порядок реакции по лейцину.

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.

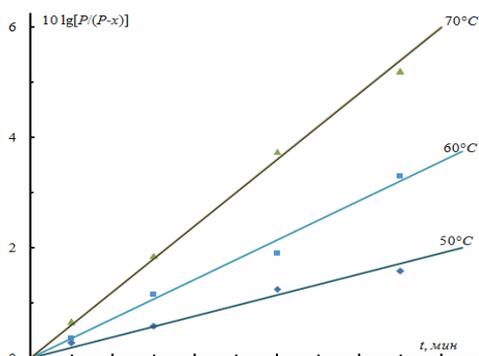


Рис. 3. Температурная зависимость реакции каталитического распада ГПК: $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Нами также определена температурная зависимость каталитической реакции ГПК+ $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}]$ в интервале температур 50–70°C при постоянных исходных концентрациях реагентов: $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ni}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3}$ 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, 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} $E_{\text{эфф}} = 11,15$ ккал/моль = $= 46,6$ кДж/моль $\overline{PZ} = 1,87 \cdot 10^5$
70	343,15	29,14	1,35	18,70	
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 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
ՀԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴՍԻՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՎՐԱ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

Ա մ փ ո ւ ղ ո ս

Հաստատվել է լեյցինի (Leu) հետ նիկել(II) իոնի (Ni^{2+}) առաջացրած 1:1 բաղադրությամբ համակարգի առաջացումը, որը հետազոտվող $H_2O-Ni^{2+}-Leu-ROOH$ համակարգում իրեն ցուցաբերում է որպես մոդելային հոմոգեն կատալիզատոր կոմպլեքսի հիդրոպերօքսիդի (ROOH) քայքայման համար:

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

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

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

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

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 $H_2O-Ni^{2+}-Leu-ROOH$. ROOH catalytic decay rate law is:

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

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

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