

IV МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ

И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



14 -18 сентября 2015г.

Ереван - 2015

ՄՈՒԲԳՆՆՈՍԵՈՂԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈԳՈՒԹՅՈՒ ԵՎ ՀԻՄԱՅԻՆ ՆԵԳԱՆՈՒԹՅՈՒՆԻՆՆԵՐՆԵՐԻ ՎԱՐՈՒՅՏՔՓՈՒՍԵՐԻՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հայրիյան Է.Ք., Պարսպետյան Ա.Ա., Օհանյան Ն.Ա., Միրզայան Լ.Ա., Բարսեղյան Լ.Ա.

Հաստատվել է, որ հիմնային ներկայացրած տարաբնույթի կոմպլեքսային (Պ) ընտրողաբար փոխազդում է ըստ մոլորեմի 10-րդ շարքի մոլիբդենաֆոսֆորական ետաերապոլիբդի (10-ՄՓԿ) հետ: Ռեակցիայի իրագործման օպտիմալ բրադայանը կախված է մոլիբդեն-իանի կիրառված կոնցենտրացիայից և վերջինիս մեծացումից սեպարատիվում է սոլելի բրդային մարզ: Ցարեր էզրանակներով հաստատվել է, որ կշված համակարգում անադոնան կոմպլեքսային անցիստի հիմնային բրանը յոթ է:

6.4. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСА ТРЕОНИНА С ИОНОМ КОБАЛЬТА (II) НА РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Григорян Г.С., Григорян С.К.

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

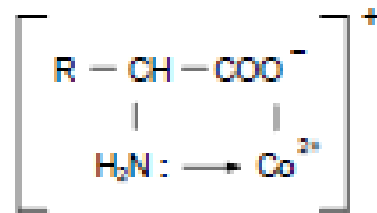
Ключевые слова: ион кобальта (II), аминокислота, треонин, комплекс, гидропероксид, катализ.

Продолжаются исследования межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования α-аминокислот (Ac) природного происхождения с ионами металлов (II) первого переходного ряда (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.) в водной среде, а также каталитического распада гидропероксидов кумола (ГПК) и трет-бутила (ПТБ) под влиянием образующихся в этих системах бинарных комплексов. Спектроскопическими методами и кинетически нами установлено [1-5], что в этих системах образуются келатные комплексы двух составов $\text{M}^{2+}:\text{Ac}=1:1$ и $1:2$. Показано, что комплексы состава $1:1$ при $\text{pH}>7$ проявляют каталитическую активность в реакциях распада ГПК и ПТБ по аналогии ферментов каталазного действия.

С целью получения сравнительных экспериментальных и обобщающих результатов в данной работе нами изучена кинетика распада ГПК в присутствии иона кобальта (II) и моноаминоварбоновой кислоты – треонина (Thr , $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$), в водной среде.

Надо отметить, что отдельные компоненты системы – ион кобальта (II) и треонин, не вызывают распад ГПК в водной среде. Гидропероксид (ROOH) не распадается также в сложной системе $\text{H}_2\text{O}+\text{Co}^{2+}+\text{Thr}+\text{ROOH}$ при $\text{pH}\leq 7$, т.е. в кислых и нейтральных средах. Распад ГПК происходит только при совместном наличии M^{2+} и Ac в водно-щелочном растворе при $\text{pH}=8-12$ (оптимальный $\text{pH}=9.5-9.7$). В водно-щелочном растворе между ионом кобальта (II) и аминокислотой образуется бидентантный келатный комплекс состава $1:1$ – $[\text{CoThr}]^+$, каталитически активный на распад ГПК. С гидропероксидом образуется активированный комплекс типа $[(\text{CoThr})^+\dots\text{HOOR}]$, который быстро распадается на конечные продукты (соответствующий спирт (ROH) и кислород) с сохранением аминокислотного комплекса в реакционном водном растворе [3,4,6]. Комплекс треонина с ионом кобальта (II), как и ранее полученные комплексы различных аминокислот с ионами некоторых двухвалентных металлов [6], способны непрерывно и многократно разлагать гидропероксиды на кислород и соответствующий спирт. Этот процесс был нами предложен для поддержания дыхания человека в экстремальных (подводных, подземных и т.д.) условиях [6].

На основании полученных экспериментальных данных выведено кинетическое уравнение скорости каталитического распада ROOH при совместном присутствии в системе иона кобальта (II) и треонина, для чего был определен порядок реакции по компонентам (ГПК, Co^{2+} и Thr) графической дифференциальной, исследуя зависимости начальных скоростей (W_0) от исходных концентраций реагирующих компонентов (ГПК, Co^{2+} и Thr). Во всех случаях порядок реакции по компонентам равен 1. Важно отметить, что установленный первый порядок по треонину и Co^{2+} подтверждает, что образующийся в изучаемой системе кинетически активный комплексный катализатор действительно имеет состав $1:1$, келатную структуру которого можно представить следующей схемой:



где R ≡ CH₂-CH(OH)-.

Учитывая, что исходная концентрация Co²⁺ на 1-2 порядка меньше, чем исходная концентрация треонина, концентрацию образующегося комплексного катализатора состава 1:1 можно считать равной (в максимальном случае) концентрации комплексообразователя – иона кобальта (II): [(CoThr)⁺]₀=[Co²⁺]₀.

Итак, на основании полученных экспериментальных и расчетных результатов, исходная скорость (W₀) реакции каталитического распада ГПК под действием комплексного катализатора [CoThr]⁺ в изучаемой системе H₂O+Co²⁺+Thr+ROOH выражается следующим кинетическим уравнением:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{cat}}[\text{Co}^{2+}]_0[\text{Thr}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эф}}[\text{ROOH}]_0,$$

где K_{эф}=K_{cat}[Co²⁺]₀[Thr]₀ – эффективная константа скорости каталитического распада ROOH, которая является постоянной величиной при данной температуре и исходных концентрациях иона кобальта (II) и треонина (в ходе каталитического распада ROOH они не расходуется).

Определена также температурная зависимость эффективной константы скорости каталитического распада ROOH в воднощелочной среде под действием комплексного катализатора [CoThr]⁺ состава 1:1 в интервале 50-80°C, которая выражается следующим аррендусовским уравнением (E_{эф} в кДж/моль):

$$K_{\text{эф}} = (9.11 \pm 0.02) 10^6 \exp[-(59 \pm 0.3)/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

Литература

1. Григорян С.К., Бабалян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. – *Хим. ж. Армянии*, 1997, т.50, №3-4, с.15-22.
2. Григорян С.К., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. – *Хим. журнал Армянии*, 2005, 58, №4, с.12-20.
3. Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. – *Вестник Инженерной Академии Армянии*, 2008, т.5, №1, с.130-136.
4. Григорян С.К., Арутюнян М.Г., Григорян Г.С. – *Хим. журнал Армянии*, 2013, 66, №2, с. 208-214.
5. Grigoryan G.S., Harutyunyan M.G., Grigoryan S.K. – *Proceedings of the YSU (Chemistry and Biology)*, 2014, №1, p. 15-19.
6. Григорян Г.С. Способ получения кислорода. Патент №2286А, Армения // Заявка №AM 20080210, 2009.

ՎՈՐԱԼՏԻ (II) ԻՈՆԻ ՀԵՏ ՏՐԵՆՈՆԻՆԻ ՎՈՍՊԱԿԵՑՄԻ ՎԱՏԱԼԻՏԻՎ ԱՎՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎՈՒՍՈՒԼԻ ԶԻՆՈՎԵՐՈՑՄԱՆԻ ՔԱՅՔԱՅԱՍԱՆ ՀԱՄԻՆՊ ԶԴԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գրիգորյան Գ.Ս., Գրիգորյան Ա.Վ.

H₂O+Co²⁺+տրեոնին+հիդրոպերօքսիդ բարդ համակարգում հաստատուվել է կոմպլեքսի (II) իոնի հետ տրեոնինի (Thr) 1:1 քաղաքացրթյանը կամպլեքսի առաջացումը, որը հետազոտվող համակարգում իրեն ցուցաբերում է արդեն ստաբիլիզացիոն համակարգում կատալիզատոր կամպլեքսի հիդրոպերօքսիդի (ROOH) քայքայման համակարգ: Որոշվել է 1:1 քաղաքացրթյանը կամպլեքսի ստաբիլիզացիոն հիդրոպերօքսիդի կատալիզատիկ քայքայման արագության օրենքը:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{cat}}[\text{Co}^{2+}]_0[\text{Thr}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эф}}[\text{ROOH}]_0:$$

50-80°C տիրույթում արագության էֆեկտիվ հաստատումն է (K_{эф}= K_{cat}[Co²⁺]₀[Thr]₀[ROOH]₀=const) ջերմաստիճանային կախումը արտահայտվում է Արենիուսի հետևյալ համապատասխան (E-ն՝ կՋ/մոլ)։

$$K_{\text{эф}} = (9.11 \pm 0.02) 10^6 \exp[-(59 \pm 0.3)/RT] \text{ րադիկ}^{-1}:$$