

Химия

УДК 547.128+546.55+ 541.49

Г. С. ГРИГОРЯН, Г. Г. ПЕТРОСЯН, Е. Я. ВАРДАНЯН, С. К. ГРИГОРЯН

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ИОНА КОБАЛЬТА (II) НА КИНЕТИКУ
РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА С МЕТИОНИНОМ
В ВОДНОЙ СРЕДЕ

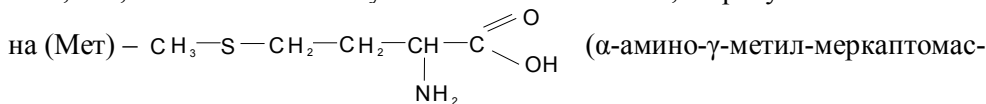
Изучено комплексообразование метионина (Мет) с ионом кобальта в водной среде ИК-спектроскопическим и кинетическим методами.

Показано, что образуется два типа комплексов с соотношениями лиганда (Мет) к иону металла 1:1 и 2:1. Из них превалирует комплекс состава 1:1, проявляющий каталитическую активность в распаде гидропероксида кумола (ГПК) в водной среде, где параллельно протекает также непосредственная реакция между Мет и ГПК. Определен кинетический закон каталитического распада гидропероксида (ROOH) под действием комплекса $[CoMet]^{1+}$: $W_0 = K_{кат} [Co^{2+}]_0 [Met]_0 [ROOH]_0 = K_{эфф} [ROOH]_0$.

Температурная зависимость коэффициента эффективности каталитического распада выражается уравнением (энергия активации реакции в Дж):

$$K_{эфф} = (1,12 \pm 0,05) 10^5 \exp[-(43000 \pm 300)/RT], \text{ мин}^{-1}.$$

В работах [1–6] нами исследовано влияние различных аминокислот природного происхождения (глицин, аланин, пролин, гистидин, лизин и др.), а также их комплексов с ионами переходных металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.) на распад гидропероксидов кумола (ГПК) и трет-бутила (ГПТБ) как модельных объектов-субстратов. Показано, что эти аминокислоты и ионы Me (II) по отдельности при температуре до $60-80^{\circ}C$ не вызывают распада гидропероксидов (ROOH) в водной среде. Только при наличии щелочи (эквимолярно аминокислотам) комплексы этих аминокислот с Me (II) начиная с $30^{\circ}C$ проявляют каталитическую активность в распаде ГПК и ГПТБ. Однако нами показано, что, в отличие от вышеуказанных аминокислот, в присутствии метиони-



ляная кислота), происходит распад ROOH и протекает бимолекулярная реакция между Мет и ГПК с образованием стабильных продуктов – метионин-сульфоксида и фенилизопропанола [7].

В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований реакционной системы ГПК–Мет– Co^{2+} , изучено комплексообразование Мет с Co^{2+} и влияние образовавшихся комплексов на кинетику реакции распада ГПК в водной среде.

Экспериментальные результаты и обсуждение.

Исследование комплексообразования Мет и Co^{2+} в водной среде методом ИК-спектроскопии [8]. В настоящем исследовании использовались растворы Мет и комплекса Co^{2+} с Мет в D_2O . Регистрирование ИК-спектров образцов проводилось с помощью спектрометра UR-20 с использованием KRS-стекло (кристаллы смешанных галогенидов талия) с толщиной слоя 0,02 мм.

На рис. 1 приведены полученные нами ИК-спектры метионина (1) и метионина с хлоридом кобальта (2) в D_2O . Идентификация сигналов проведена согласно [8]. Как видно из сравнения спектров, присутствие ионов Co^{2+} приводит к возрастанию частоты асимметричного колебания карбоксилат-иона в молекуле метионина ($\nu_{\text{асим}}=1620 \text{ см}^{-1}$) на 15 см^{-1} и убыванию частоты симметричного колебания ($\nu_{\text{сим}}=1415 \text{ см}^{-1}$) на 10 см^{-1} .

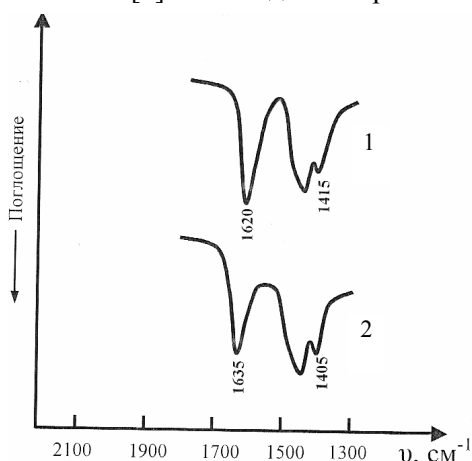
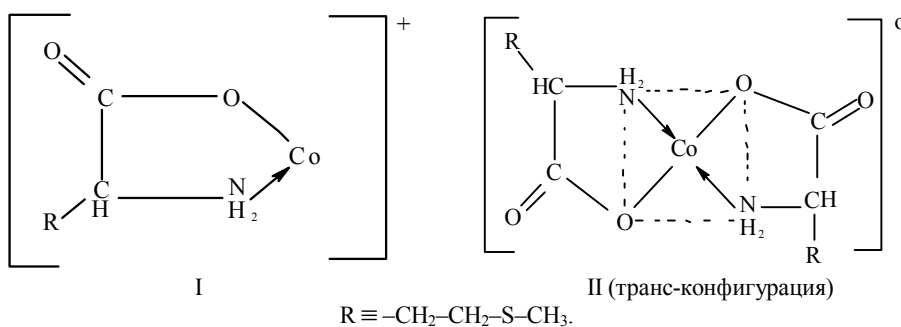


Рис. 1. ИК-спектры метионина (1) и метионина с Co^{2+} (2) в D_2O .

Полученные данные по комплексообразованию Co^{2+} с Мет подтверждают вывод о том, что в водном растворе одним из потенциальных центров лиганда выступает атом кислорода карбоксилат-иона, который связывается с ионом Co^{2+} посредством электростатического взаимодействия. Другим местом координации металла иона, по данным наших [1, 3–6] и зарубежных авторов [9–12], является

атом азота аминной группы. Итак, на основании наших спектроскопических данных можно считать установленным образование преимущественно двух типов комплексов (I и II) со стехиометрией $\text{Co}^{2+}:\text{Met}=1:1$ и $1:2$, отличающихся также по структуре:



Известно [12], что плоские квадратные бискомплексы аминокислот могут иметь цис- или транс-конфигурацию (II). Обычно в ИК-спектре цис-изомера больше полос поглощения, чем в спектре транс-изомера, что, однако, не наблюдалось в нашем случае. Кроме того, с энергетической точки зрения транс-конфигурация более стабильна (прочна), чем цис-конфигурация, хотя с кинетической точки зрения оба изомера более устойчивы, чем комплекс I,

который поэтому и является каталитически активным комплексом в распаде гидропероксидов (ROOH) в водной среде [5–6].

Исследование влияния иона кобальта (II) на кинетику реакции гидропероксида кумола с метионином в водной среде. Определены зависимость скорости реакции от исходных концентраций реагентов – Met, ROOH, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, состав комплекса I, а также влияние температуры на реакцию распада ГПК.

а) Зависимость скорости реакции от исходной концентрации метионина. Для определения порядка реакции по Met исходную концентрацию аминокислоты изменяли в интервале 0,02–0,05 моль/л, поддерживая исходные концентрации ГПК и Co^{2+} , а также температуру постоянными: $[\text{ГПК}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{CoCl}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 40^\circ\text{C}$. Учитывая параллельное протекание двух реакций в системе ГПК + Met + Co^{2+} , для получения расходов ГПК по чисто каталитической реакции ГПК + $[\text{CoMet}]^{1+}$ (X) вычитали расходы ГПК по непосредственной (некаталитической) реакции ГПК + Met из расходов по реакции ГПК + Met + Co^{2+} . На рис. 2

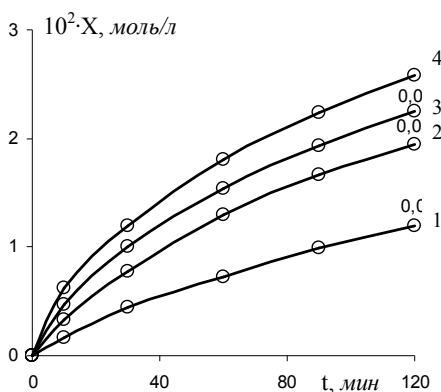


Рис. 2. Зависимость скорости расхода ГПК от исходной концентрации метионина при 40°C . $[\text{Co}^{2+}]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ГПК}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Met}]_0 = 0,02$ (1); 0,03 (2); 0,04 (3); 0,05 (4) моль/л.

приведены графики скорости расхода ГПК, построенные по данным чисто каталитической реакции, по которым графически рассчитаны начальные скорости расхода ГПК: $10^4 \cdot W_0 = 4,75$; 3,85; 3,00; 1,85 моль/л·мин соответственно для исходных концентраций метионина 0,05; 0,04; 0,03; 0,02 моль/л. Соотношение $W_0/[\text{Met}]_0 = 9,6 \cdot 10^{-3}$ постоянное для всех случаев, поэтому порядок

реакции по Met равен единице: $\Pi_{\text{Met}} = 1$.

б) Зависимость скорости реакции от исходной концентрации ГПК.

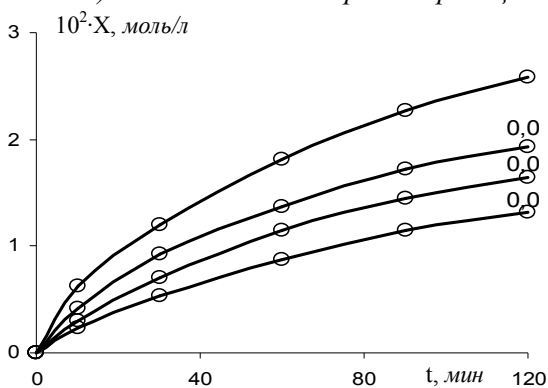
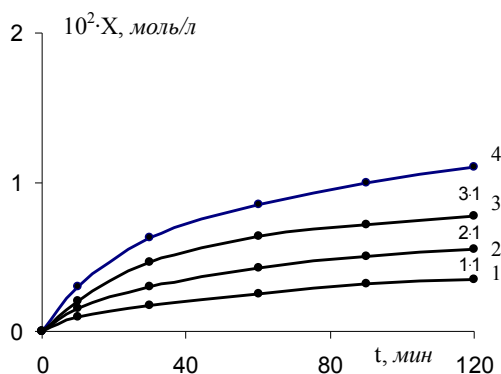


Рис. 3. Зависимость скорости расхода ГПК от его исходных концентраций при 40°C , $[\text{Co}^{2+}]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Met}]_0 = 0,05$ моль/л. $[\text{ГПК}]_0 = 0,02$ (1); 0,03 (2); 0,04 (3); 0,05 (4) моль/л.

Экспериментальные данные получены при 40°C и тех же исходных концентрациях: $[\text{Met}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. На рис. 3 приведены графики зависимости X ($X = X_{i \text{ до Ni}^{2+}} - X_{i \text{ до}}$) от $[\text{ГПК}]_0$. По ним рассчитано: $10^4 \cdot W_0 = 4,65$; 3,60; 2,80; 1,75 моль/л·мин соответственно для $[\text{ГПК}]_0 = 0,05$; 0,04; 0,03; 0,02 моль/л. Соотношение $W_0/[\text{ГПК}]_0 = 9,1 \cdot 10^{-3} = \text{const}$ показывает, что порядок реакции по гидропероксиду $\Pi_{\text{ГПК}} = 1$.

в) Зависимость скорости распада ГПК от исходной концентрации катализатора – иона кобальта. Эта зависимость изучалась при $[ГПК]_0 = [Met]_0 = 0,05$ моль/л, $t = 40^{\circ}C$ и исходных концентрациях иона кобальта



$10^3 \cdot [Co^{2+}]_0 = 4; 3; 2; 1$ моль/л. Из приведенных на рис. 4 графиков рассчитаны начальные скорости расхода ROOH по реакции $ГПК + [CoMet]_0^{1+}$: $10^4 \cdot W_0 = 2,25; 1,75; 1,25; 0,65$ моль/л·мин соответственно. Постоянство соотношения $W_0/[Co^{2+}]_0 = 6,05 \cdot 10^{-2}$ указывает на первый порядок реакции по иону кобальта: $\dot{I}_{Ni^{2+}} = 1$.

Рис. 4. Влияние иона Co (II) на скорость расхода ГПК по каталитической реакции при $40^{\circ}C$. $[ГПК]_0 = [Met]_0 = 0,05$ моль/л, $[Co^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ (1); $2 \cdot 10^{-3}$ (2); $3 \cdot 10^{-3}$ (3); $4 \cdot 10^{-3}$ (4) моль/л.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов выведено кинетическое уравнение закона скорости реакции:

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

откуда

$$K_{эфф} = K_{кат} [Co^{2+}]_0 [Met]_0.$$

г) Температурная зависимость скорости реакции. Исследования проводились при температурах $30; 40; 50; 60^{\circ}C$ при постоянстве начальных концентраций реагентов: $[ГПК]_0 = [Met]_0 = 0,05$ моль/л, $[Co^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Экспериментальные данные приведены в таблице, на основании которых построены графики и рассчитаны соответствующие значения эффективных констант скорости распада ГПК: $K_{эфф} = 0,0038; 0,069; 0,0104; 0,0184$ мин $^{-1}$.

Расходы ГПК (X) в реакции $ГПК + Met + Co^{2+}$ при различных температурах. $[ГПК]_0 = [Met]_0 = 0,05$ моль/л, $[Co^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($P = [ГПК]_0$)

t, мин	60°C		t, мин	50°C		t, мин	40°C		t, мин	30°C	
	10 ² ·X, моль/л	10 ⁻¹ lgP/(P-X)		10 ² ·X, моль/л	10 ⁻¹ lgP/(P-X)		10 ² ·X, моль/л	10 ⁻¹ lgP/(P-X)		10 ² ·X, моль/л	10 ⁻¹ lgP/(P-X)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,86	1,03	10	0,60	0,06	10	0,40	0,47	10	-	-
20	1,51	2,02	20	0,92	1,10	30	0,70	0,86	30	0,50	0,51
30	1,85	2,64	30	1,15	1,44	60	1,50	2,12	60	1,05	1,17
40	2,06	3,07	40	1,43	1,86	90	1,82	2,74	90	1,40	1,70
60	2,55	4,28	60	1,90	2,70	120	2,03	3,20	120	1,66	2,03
K _{эфф} , мин ⁻¹	0,0184		0,0104		0,0069		0,0038				

Данные таблицы хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса. Температурная зависимость скорости реакции распада ROOH под действием комп-

лексного катализатора $[\text{CoMet}]_0^{1+}$ выражается уравнением (энергия активации реакции в Дж):

$$K_{\text{эфф}} = (1,12 \pm 0,05) 10^5 \exp[(-43000 \pm 300)/RT], \text{ мин}^{-1}.$$

Выводы. Исследовано комплексообразование иона кобальта с метионином в водной среде ИК-спектроскопическим и кинетическим методами. Установлено образование преимущественно двух типов комплексов I и II с соотношением лиганда к иону металла 1:1 и 2:1. Показано, что превалирует комплекс I, являющийся гомогенным модельным комплексным катализатором, проявляющим активность в реакции распада ГПК в водной среде. Исследована кинетика реакции каталитического распада ГПК в изучаемой системе. Определен закон скорости расходования ГПК под действием катализатора.

Получена зависимость $K_{\text{эфф}}$, удовлетворяющая уравнению Аррениуса в области температур 30–60°C.

Кафедра неорганической химии

Поступила 30.10.2007

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян С.К., Чшмаритян Дж.Г., Варданян Е.Я. – Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429–436.
2. Григорян С.К., Варданян Е.Я. – Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 217–222.
3. Григорян С.К., Григорян К.Р., Григорян Г.С., Варданян Е.Я., Маркарян Ш.А. – Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 3–4, с. 284–286.
4. Григорян С.К., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. – Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1–3, с. 117–119.
5. Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. – Арм. хим. ж., 1995, т. 48, № 1–3, с. 117–120.
6. Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. – Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, № 3–4, с. 15–22.
7. 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. 44–52.
8. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, с. 536.
9. Nakamoto K., Morimoto V., Martell A.E. – I. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4528.
10. Stosick A.I. – I. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 365.
11. Condrate R.A., Nakamoto K. – I. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2590.
12. Nacolas G.A. Interaction in Electrolytic solutions (serial publishing Co). Amsterdam, 1966.

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ե. ՅՈՒ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ԿՈՔԱՆՏԻ ԻՈՆԻ (II) ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՒՄՈԼԻ
ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ ՄԵԹԻՈՆԻՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ
ՎՐԱ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրվել է մեթիոնինի (Մեթ) և կոբալտի իոնի միջև կոմպլեքսագոյացումը ջրային միջավայրում ԻԿ-սպեկտրաչափական և կինետիկական եղանակներով: Ցույց է տրվել, որ առաջանում են լիգանդի և մետաղի իոնի

երկու տիպի կոմպլեքսներ 1:1 և 2:1 հարաբերակցությամբ: Համակարգում գերակայում է 1:1 բաղադրության կոմպլեքսը, որը կատալիտիկ ազդեցություն է ցուցաբերում կումոլի հիդրոպերօքսիդի (ԿՀՊ) քայքայման վրա ջրային միջավայրում, որտեղ գուգահեռաբար ընթանում է Մեթ-ի և ԿՀՊ-ի միջև անմիջական ռեակցիան: Որոշվել է հիդրոպերօքսիդի (ROOH) կատալիտիկ քայքայման կինետիկական օրենքը $[CoMet]^{2+}$ կոմպլեքսի ազդեցությամբ.

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

Արագության էֆեկտիվ հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով (ակտիվացման էներգիան արտահայտված է Ջ-ով).

$$K_{էֆ} = (1,12 \pm 0,05) 10^5 \exp[(-43000 \pm 300)/RT], \text{ min}^{-1}:$$

G. S. GRIGORIAN, G. G. PETROSIAN, E. Ya. VARDANIAN, S. K. GRIGORIAN

CATALYTIC INFLUENCE OF COBALT (II) ON THE KINETICS OF CUMENE HYDROPEROXIDE METHIONINE REACTION IN AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The complexformation of methionine (Met) with cobalt ion in aqueous solutions has been investigated by IR spectroscopy and kinetic methods. It has been shown that two types: 1:1 and 2:1 complexes are formed between the ligande and metal ion. In the system 1:1 complex predominates, which have catalytic activity on the cumene hydroperoxide (CHP) decomposition in aqueous solutions, where a reaction between Met and CHP takes place.

The kinetic law of hydroperoxide (ROOH) catalytic decomposition at the presence of $[CoMet]^{2+}$ complex is found

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

Temperature dependence of K_{eff} is expressed by the following equation

$$K_{eff} = (1,12 \pm 0,05) 10^5 \exp[(-43000 \pm 300)/RT], \text{ min}^{-1}.$$