

Химия

УДК 541.49:546.56

КОМПЛЕКС КУПРИ-ИОНА С ЛЕЙЦИНОМ КАК ГОМОГЕННЫЙ
КАТАЛИЗАТОР РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА
В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. С. ГРИГОРЯН, Г. Г. ПЕТРОСЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН, М. Г. АРУТЮНЯН, С. К. ГРИГОРЯН*

Кафедра неорганической химии ЕГУ, Армения

Исследовано комплексообразование купри-иона с лейцином в водной среде методами электронной спектроскопии, изомольярных серий и кинетическим. Установлено образование комплекса с соотношением лиганда к иону металла $L:M^{2+}=1:1$, который проявляет себя как гомогенный катализатор многократного действия для распада гидропероксида кумола (ГПК) в исследуемой системе $H_2O+Cu^{2+}+Лей+ГПК$. Определен кинетический закон каталитического распада гидропероксида (ROOH) под действием комплексного катализатора: $W_0=K_{кат}[Cu^{2+}Лей]_0[ROOH]_0=K_{эфф}[ROOH]_0$, где $K_{эфф}=K_{кат}[Cu^{2+}Лей]_0$.

Температурная зависимость эффективной константы скорости распада ROOH выражается аррениусовским уравнением (энергия активации в Дж/моль): $K_{эфф}=(7,07\pm 0,05)\cdot 10^5 \exp[(-49400\pm 300)/RT]_{мин}^{-1}$.

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

Нами проводится изучение взаимодействия аминокислот природного происхождения (глицин, аланин, пролин, гистидин, лизин и др.) с ионами металлов первого переходного ряда (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др.), приводящие к комплексообразованию аминокислот с указанными ионами металлов M^{2+} [1–5]. Получившиеся комплексы состава 1:1 как гомогенные катализаторы в водной среде вызывают распад гидропероксидов кумола (ГПК) и трет-бутила и используются в качестве модельных объектов-субстратов. Показано, что многие природные аминокислоты, а также ионы переходных металлов в отдельности до $60-80^{\circ}C$ в водной среде не разлагают гидропероксиды (ROOH), однако при совместном присутствии этих компонентов их комплексы состава 1:1 начиная с $30^{\circ}C$ проявляют каталитическую активность на распад ROOH.

С целью получения сравнительных экспериментальных данных и обобщающих результатов нами впервые изучено комплексообразование между купри-ионом и лейцином (Лей) с использованием методов электронной спектроскопии, изомольярной серии, а также кинетического. Установлен состав и структура образовавшегося комплекса в выбранных нами условиях.

* E-mail: anorgkim@ysu.am

Изучен каталитический распад ГПК под влиянием получившегося комплекса в интервале температур 50–70⁰С, определены кинетические параметры реакции. Как и в случае ранее использованных других аминокислот и ионов металлов [1–5], в присутствии лейцина и купри-ионов в отдельности гидропероксид кумола также не распадается, это происходит при их совместном наличии в растворе, т.е. при действии образовавшегося комплекса [M²⁺Ac].

Ранее нами в работах [3–5] показано, что при взаимодействии различных аминокислот с ионами металлов (II) происходит образование двух типов комплексов – M²⁺:L=1:1,1:2. В данной работе указанными выше методами установлено образование комплекса только состава 1:1, который является модельным гомогенным катализатором распада ГПК.

Экспериментальная часть.

1. *Изучение комплексообразования методами электронной спектроскопии и изомолярной серии.* Исследовано комплексообразование между лейцином $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array} \right)$ и купри-ионом в форме ацетата меди Cu(CH₃COO)₂

в воде методом электронной спектроскопии. Электронные спектры поглощения регистрировались на спектрометрах Specord M40 и Analytic Jena Specord 50.

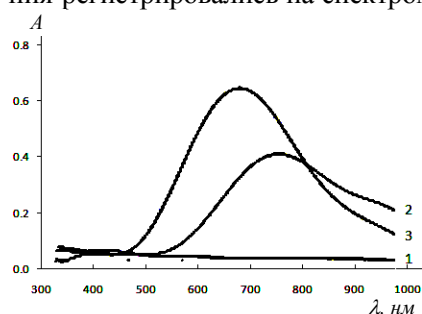


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных растворов лейцина (1), ацетата купри-иона (2) и комплекса [Cu²⁺Лей] (3).

При измерениях использовались кварцевые кюветы толщиной 1 см, в качестве раствора сравнения – вода. Полученные электронные спектры поглощения водных растворов лейцина, ацетата меди и их смеси с соотношением 1:1 приведены на рис. 1. Концентрации отдельных компонентов и бинарной смеси брались одинаковыми – 0,2 моль/л при рН 5,5–6,0.

Как видно из приведенных спектров, добавление лейцина к водному раствору ацетата меди приводит к коротковолновому перемещению максимума поглощения и увеличению мольного коэффициента поглощения, что объясняется образованием комплекса при взаимодействии компонентов системы. Максимум поглощения водного раствора ацетата меди наблюдается при 763 нм, а образовавшегося комплекса [Cu²⁺Лей] – при 700 нм.

С целью определения состава комплекса между купри-ионом и лейцином нами использовался метод изомолярных серий. Концентрации иона меди и аминокислоты изменялись так, чтобы их суммарная концентрация в растворе сохранялась постоянной – 0,4 моль/л. Зависимость оптической плотности комплекса от мольной доли лейцина измерялась при поглощении λ=700 нм (рис. 2).

Как видно из рис. 2, максимальному значению оптической плотности соответствует 0,5 мольная доля аминокислоты в растворе, т.е. в данных

При измерениях использовались кварцевые кюветы толщиной 1 см, в качестве раствора сравнения – вода. Полученные электронные спектры поглощения водных растворов лейцина, ацетата меди и их смеси с соотношением 1:1 приведены на рис. 1. Концентрации отдельных компонентов и бинарной смеси брались одинаковыми – 0,2 моль/л при рН 5,5–6,0.

Как видно из приведенных спектров, добавление лейцина к водному раствору ацетата меди приводит к коротковолновому перемещению максимума поглощения и увеличению мольного коэффициента поглощения, что объясняется образованием комплекса при взаимодействии

компонентов системы. Максимум поглощения водного раствора ацетата меди наблюдается при 763 нм, а образовавшегося комплекса [Cu²⁺Лей] – при 700 нм.

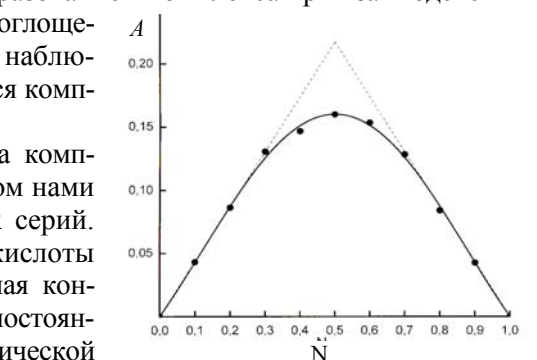
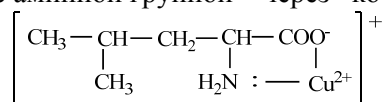


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплекса от мольной доли лейцина в растворе (C_{сум}=0,4 моль/л, λ=700 нм).

условиях в водном растворе происходит образование комплекса состава 1:1, что подтверждает ранее полученные данные работ [3–7]. В таком комплексе хелатный ион меди связан с карбоксильной группой через электростатическое взаимодействие, а с аминной группой – через координационную связь:



Ниже показано, что комплекс состава 1:1 проявляет каталитическую активность на распад гидропероксида кумола в водной среде по аналогии с каталазным ферментом.

2. *Кинетика реакции каталитического распада ГПК под действием комплекса [Cu²⁺Лей] в водной среде.* За скоростью реакции следили по расходу гидропероксида йодометрическим методом [8]. Аминокислота и ион металла в отдельности не реагируют с ГПК, распад ROOH вызывает только их комплекс. Изучение действия комплексного катализатора [Cu²⁺Лей] проводили в интервале температур 50–70°C.

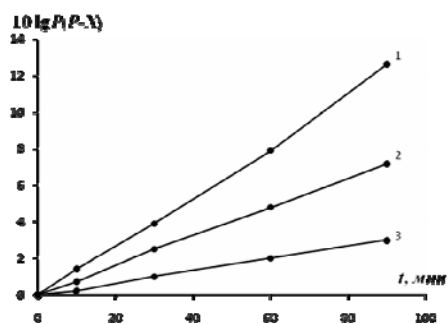


Рис. 3. Порядок по ГПК и купри-иону: [ГПК]₀=[Лей]₀=0,05 моль/л, t=70°C. 1) [Cu²⁺]=3·10⁻³; 2) 2·10⁻³; 3) 1·10⁻³ моль/л.

Для установления порядка реакции по отдельным компонентам исследовали зависимость начальной скорости реакции (*W*₀) от исходных концентраций реагирующих компонентов. Выведено кинетическое уравнение реакции, т.е. закон скорости распада ROOH, исследовано также влияние на нее температуры. Зависимость скорости каталитической реакции от исходной концентрации иона меди (II) изучалась изменением [Cu²⁺]₀ в интервале 1·10⁻³–3·10⁻³ моль/л при постоянных концентрациях [ГПК]₀=[Лей]₀=0,05 моль/л при 70°C. Экспериментальные данные приведены на рис. 3, по которому графически рассчитаны значения эффективной константы скорости *K*_{эфф} (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость константы скорости реакции от исходной концентрации купри-иона при 70°C. [ГПК]₀=[Лей]₀=0,05 моль/л

№	[Cu ²⁺] ₀ , 10 ⁻³ моль/л	<i>K</i> _{эфф} , 10 ⁻² мин ⁻¹	<i>K</i> _{эфф} /[Cu ²⁺] ₀ =const
1	3	2,64	8,80
2	2	1,81	9,05
3	1	0,87	8,73

Линейные зависимости lg*P*/(*P*-*X*) от *t* (где *P*, *X* – исходная концентрация и расход ROOH соответственно) показывают, что порядок реакции по гидропероксиду равняется единице. Порядок по купри-иону имеет то же значение, что показывает постоянство соотношения *K*_{эфф}/[Cu²⁺]₀=const (табл. 1), а также линейная зависимость значений *K*_{эфф} от [Cu²⁺]₀.

Зависимость *K*_{эфф} от исходных концентраций купри-иона – прямая линия, проходящая через нулевую точку. Это означает, что в изучаемой реакционной системе H₂O+Cu²⁺+Лей+ГПК протекает лишь одна реакция – распад ГПК, катализируемый аминокислотным комплексом меди (II).

Порядок реакции по лейцину находили по кривым зависимости расхода гидропероксида во времени, определяя начальные скорости реакции при различных исходных концентрациях лейцина (табл. 2). Из полученных данных видно, что $W_0/[Лей]_0 = \text{const}$, т.е. порядок по лейцину равен 1. Первые порядки по Cu^{2+} и Лей показывают также, что состав комплекса $[\text{Cu}^{2+}Лей] = 1:1$.

Таблица 2

Зависимость начальной скорости реакции от исходных концентраций лейцина.
 $[ГПК]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $t = 70^\circ\text{C}$

№	$[Лей]_0, 10^{-2} \text{ моль/л}$	$W_0, 10^{-4} \text{ моль/л.мин}$	$10^2 W_0 / [Лей]_0 = \text{const}$
1	5	7,00	1,40
2	4	5,60	1,40
3	3	4,10	1,37

Важно отметить, что концентрация образовавшегося каталитически активного гомогенного комплексного катализатора $[\text{Cu}^{2+}Лей]$ не может быть больше, чем концентрация иона меди, так как $[Лей]_0$ больше, чем $[\text{Cu}^{2+}]_0$. Поэтому $[\text{Cu}^{2+}Лей]_0$ можно считать равной исходной концентрации иона меди, что вытекает также из первого порядка реакции по аминокислоте и иону металла.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных и кинетических данных, закон скорости реакции каталитического распада ГПК (при совместном наличии лейцина и иона меди) под влиянием образовавшегося комплекса $[\text{Cu}^{2+}Лей]$ в водной среде выражается следующим кинетическим уравнением:

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

где $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}}[\text{Cu}^{2+}Лей]_0$.

Для определения температурной зависимости скорости распада ГПК в присутствии $[\text{Cu}^{2+}Лей]$ эксперименты проводились при температурах 50, 60 и 70°C при постоянных исходных концентрациях $[ГПК]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[\text{Cu}^{2+}Лей]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (табл. 3).

Таблица 3

Расходы ROOH по каталитической реакции ГПК + $[\text{Cu}^{2+}Лей]$ при $t = 50, 60, 70^\circ\text{C}$

$t, \text{ мин}$	Расход $\text{ROOH} (X), 10^{-2} \text{ моль/л}$		
	50°C	60°C	70°C
10	0,15	0,32	0,70
30	0,60	0,95	1,50
60	0,98	1,72	2,20
90	1,20	1,82	2,40
120	1,29	2,20	2,73

По данным табл. 3 построен график зависимости расхода ROOH от времени при каталитическом распаде ГПК при указанных температурах, на основании которого графической дифференциацией определены начальные скорости (W_0), а из графической зависимости $\lg P/(P-X)$ от $t - K_{\text{эфф}}$ реакции. Эти данные приведены в табл. 4.

Данные табл. 4 хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса, на основании которого графически из линейных зависимостей $\lg W_0$ от $1/T$ и $\lg K_{\text{эфф}}$ от $1/T$ определена эффективная энергия активации каталитической реакции ГПК+[Cu²⁺Лей]. Получили почти одинаковые значения энергии активации 11700 и 11900 кал/моль, средняя – 11800 кал/моль:

$$E_{\text{эфф}}=(11800\pm 100) \text{ кал/моль}=(49400\pm 300) \text{ Дж/моль}.$$

Таблица 4

Зависимость начальной скорости и $K_{\text{эфф}}$ от температуры. $[\text{ГПК}]_0=0,05$ моль/л,
 $[\text{Cu}^{2+}\text{Лей}]_0=2\cdot 10^{-3}$ моль/л

T, K	$1/T, 10^{-4} K^{-1}$	$W_0, 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{мин}$	$\lg W_0$	$K_{\text{эфф}}, 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	$-10 \lg K_{\text{эфф}}$
343	29,15	6,8	8,33	1,81	17,4
333	30	4,3	6,34	1,31	19,8
323	30,96	2,4	3,81	0,63	22

Среднее значение предэкспоненты каталитической реакции (\overline{PZ}) рассчитано по данным $E_{\text{эфф}}$: $\overline{PZ} = (7,07 \pm 0,05)10^5 \text{ мин}^{-1}$. Температурная зависимость эффективной константы скорости каталитической реакции выражается уравнением ($E_{\text{эфф}}$ в калориях и джоулях):

$$K_{\text{эфф}}=(7,07\pm 0,05)10^5 \exp[(-11800\pm 100)/RT]=(7,07\pm 0,05)10^5 \exp[(-49400\pm 300)/RT], \text{ мин}^{-1}.$$

Таким образом, методами электронной спектроскопии, изомолярной серии и кинетическим установлено образование комплекса между купри-ионом и лейцином в водной среде состава 1:1. Показано, что комплекс [Cu²⁺Лей] как модельный гомогенный катализатор проявляет многократную каталитическую активность на распад гидропероксида кумола в водной среде по аналогии с ферментативным катализатором.

Поступила 16.05.2011

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян С.К., Григорян К.Р., Григорян Г.С., Варданян Е.Я., Маркарян Ш.А. // Хим. ж. Армении, 1992, т. 45, № 3–4, с. 284–286.
2. Григорян С.К., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Хим. ж. Армении, 1994, т. 47, № 1–3, с. 117–119.
3. Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1995, т. 48, № 1–3, с. 117–120.
4. Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, № 3–4, с. 15–22.
5. Григорян С.К., Григорян К.Р., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, № 3–4, с. 12–20.
6. Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. // Ученые записки ЕГУ, 2008, № 3, с. 112–117.
7. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, с. 536.
8. Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. // Вестник Инженерной Академии, 2008, т. 5, № 1, с. 130–136.

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

ԿՈՒՊՐԻ–ԻՈՆԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԸ ԼԵՅԻՆԻ ՀԵՏ ՈՐՊԵՄ ՀՈՄՈԳԵՆ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԳՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԶԱՅԶԱՅՄԱՆ
ՀԱՄԱՐ ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է լեյցինի (L_{եյ}) հետ կուպրի-իոնի (Cu²⁺) կոմպլեքսագոյացումը ջրային միջավայրում էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիայի, իզոմոլային սերիաների և կինետիկական մեթոդներով: Հաստատվել է, L:M²⁺=1:1 հարաբերությամբ կոմպլեքսի առաջացումը, որը գործում է որպես հոմոգեն բազմակի ազդեցությամբ կատալիզատոր կումոլի հիդրոպերօքսիդի (ԿՀՊ) քայքայման համար՝ հետազոտվող H₂O+Cu²⁺+L_{եյ}+ԿՀՊ համակարգում: Որոշվել է հիդրոպերօքսիդի (ROOH) կատալիտիկ քայքայման կինետիկական օրինաչափությունները [Cu²⁺L_{եյ}] կոմպլեքսի ազդեցությամբ: Ռեակցիայի արագության օրենքն է.

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]/dt = K_{\text{կատ}}[\text{Cu}^{2+}\text{L}_{\text{եյ}}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{էֆ}}[\text{ROOH}]_0:$$

Հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման էֆֆեկտիվ արագության հաստատունի ($K_{\text{էֆ}} = K_{\text{կատ}}[\text{Cu}^{2+}\text{L}_{\text{եյ}}]_0$). ջերմաստիճանային էքսպոնենցիալ կախվածությունն արտահայտվում է հետևյալ արենիուսական հավասարումով (ակտիվացման էներգիան $\mathcal{E}/\text{մոլ}$).

$$K_{\text{էֆ}} = (7,07 \pm 0,05) 10^5 \exp[(-49400 \pm 300)/RT], \text{ րոպե}^{-1}:$$

G. S. GRIGORYAN, G. G. PETROSYAN, G. L. GRIGORYAN,
M. G. HARUTYUNYAN, S. K. GRIGORYAN

Cu (II)–LEUCINE COMPLEX AS HOMOGENEOUS CATALYST FOR
CUMENE HIDROPEROXIDE DECOMPOSITION IN AQUEOUS MEDIUM

Summary

Making use spectroscopic, isomolar series and kinetic methods the complex formation between Cu (II) ion and leucine (Leu) in aqueous medium is studied. The formation of complex with L:M²⁺=1:1 relation is established, which in the studied system H₂O+Cu(II)+Leu+CHP acts as homogeneous catalyst resulting cumene hydroperoxide (CHP) decomposition.

Kinetic regularities of hydroperoxide (ROOH) decomposition under the action of [Cu(II)Leu] complex are studied. The reaction law is:

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

where $K_{\text{eff}} = K_{\text{cat}}[\text{Cu}^{2+}\text{Leu}]_0$. K_{eff} 's dependence on temperature is expressed by the following Arrhenius equation (the activation energy is expressed in J/mol):

$$K_{\text{eff}} = (7,07 \pm 0,05) 10^5 \exp[(-49400 \pm 300)/RT], \text{ min}^{-1}.$$