

УДК 542.924:546.215:546.3-386

Т. В. Кокшарова, Л. В. Мазур

Одеський національний університет, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

КАТАЛАЗНА АКТИВНІСТЬ 5,5-ДІЕТИЛБАРБІТУРАТИВ 3d-МЕТАЛІВ

Досліджено каталітичну активність 5,5-діетилбарбітуратів хрому(III), заліза(III), кобальту(II), нікелю(II) і міді(II) у реакції розкладу пероксиду водню. Зіставлено каталітичну активність і характер термолізу барбітуратів.

Ключові слова: 5,5-діетилбарбітурати, 3d-метали, каталазна активність

Накопичення пероксиду водню в надмірних для організму концентраціях може бути як наслідком, так і причиною багатьох захворювань і патологічних станів [1]. Тому становить інтерес вивчення розкладу пероксиду водню в присутності речовин, що є похідними різних лікарських препаратів.

Мета цієї роботи — дослідження каталітичної активності 5,5-діетилбарбітуратів Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) і Cu(II) у реакції розкладу пероксиду водню.

Матеріали і методи дослідження

Як вихідні реагенти для синтезу сполук використовували $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5,5-діетилбарбітурат натрію марки «ч.д.а.». Термогравами знімали на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey на повітрі, швидкість нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$.

У роботі використаний також пероксид водню («х.ч.»), концентрацію якого визначали методом перманганатометрії [2]. Розклад пероксиду водню здійснювали в лужному середовищі ($c \text{ NaOH } 0.01$ моль/л) при $20\text{-}50^\circ\text{C}$, початкових концентраціях H_2O_2 0.44 і 0.66 моль/л, загальний об'єм розчину 10 мл. Маса каталізатора у всіх випадках дорівнювала 0.1 г. За перебігом реакції спостерігали по об'єму кисню, що виділявся в результаті реакції.

Синтез зразків каталізаторів. 2.06 г 5,5-діетилбарбітурату натрію (NaL) (0.01 моля) розчиняли в 20 мл води при кімнатній температурі, до розчину додавали 0.01 моля хлориду відповідного металу. Миттєво випадали осаді: для Cr(III) сіро-зелений, для Fe(III) оранжево-коричневий, для Co(II) темно-бузковий, для Ni(II) зелений, для Cu(II) бузковий. Їх отфільтровували через фільтр Шотта, промивали водою і сушили на повітрі до сталої маси. Для Co(II) колір відділеного від розчину осаду поступово змінювався від бузкового до блакитного, а потім до грязно-рожевого. У випадку Fe(II) миттєво випадав зелений осад, який через кілька хвилин починав переходити в оранжево-коричневий. Суміш залишали стояти до повного окиснення Fe(II) у Fe(III), про що свідчила повна однорідність осаду, який потім виділяли так само, як і всі інші продукти взаємодії.

Результати дослідження та їх аналіз

Хімічний аналіз показав, що формальний склад добутих продуктів взаємодії відповідає формулам $\text{MOHL}_2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe}$), $\text{FeL}_3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ML}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Cu}$). Фізико-хімічні методи дослідження (ІЧ спектроскопія, термогравіметрія, рентгеноструктурний аналіз) свідчать про те, що зразки являють собою агрегати, де аморфна гідроксосіль адсорбована кристалом вільної 5,5-діетилбарбітурової кислоти. Склад цих продуктів може бути описаний такими формулами: $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3) + \text{HC}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe}$), $[\text{FeOH}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3)_2 + \text{HC}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3]$, $[\text{M}(\text{OH})\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{HC}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Cu}$).

Порядок реакції по пероксиду водню визначали методом підстановки [3]. Він для розкладу H_2O_2 у присутності кожного каталізатора виявився рівним одиниці. На підставі зворотних температурних залежностей були розраховані значення енергії активації і величини передекспоненціальних множників для розкладу пероксиду водню у присутності усіх вивчених каталізаторів. З кінетичного рівняння першого порядку було знайдено відповідні константи швидкості реакції, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри реакції розкладу пероксиду водню в присутності 5,5-діетилбарбітуратів 3d-металів

Каталізатор	$k_1, \text{с}^{-1} (20^\circ\text{C})$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\lg A$
$\text{CrOHL}_2\text{H}_2\text{O}$	$2.48 \cdot 10^{-5}$	111	15.20
$\text{FeOHL}_2\text{H}_2\text{O}$	$1.85 \cdot 10^{-5}$	53	4.57
$\text{FeL}_3\text{H}_2\text{O}$	$3.18 \cdot 10^{-4}$	63	7.74
$\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$6.15 \cdot 10^{-3}$	58	8.13
$\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$5.30 \cdot 10^{-5}$	63	6.95
$\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2.89 \cdot 10^{-4}$	76	10.09

На підставі отриманих даних можна зробити висновок, що константи швидкості реакції ($k_1, \text{с}^{-1}$) розкладу пероксиду водню при досліджених температурах убувають в ряді вивчених каталізаторів:



При підвищенні температури константи швидкості реакції в присутності $\text{CrOHL}_2\text{H}_2\text{O}$ зростають більше, ніж у присутності $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тому при більш високих температурах (40 і 50°C) $\text{CrOHL}_2\text{H}_2\text{O}$ розкладає H_2O_2 більш енергійно, ніж $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для $\text{CrOHL}_2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeOHL}_2\text{H}_2\text{O}$ всі ефекти на термогравіграмах при високих температурах є ендотермічними, а для $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ також є і екзоэффекти (див. табл. 2). Це можна пояснити тим, що іони Co(II) , Ni(II) , Cu(II) виявляють каталітичну дію щодо реакцій горіння органічних залишків, які і відповідають даним екзоэффектам. Ці ж каталізатори є більш активними і у розкладі пероксиду водню. Отже, можна припускати, що механізм каталітичної дії є близьким як у реакції окиснення киснем повітря (горіння), так і в реакції диспропорціонування пероксиду водню. Виняток з цієї закономірності становить $\text{FeL}_3\text{H}_2\text{O}$,

що, можливо, можна пояснити дещо відмінною стехіометрією сполуки ($M : L = 1 : 3$ проти $M : L = 1 : 2$ для решти сполук).

Таблиця 2

Результати термогравіметричного аналізу 5,5-діетилбарбітуратів 3d-металів

Продукт	Ендоефекти		Екзоефекти		Загальна втрата маси, %
	t, °C	Δm , %	t, °C	Δm , %	
$CrOHL_2H_2O$	175 – 215(190) 215 – 260(240) 260 – 310(285) 480 – 500	— 22.5 61.2 —			83.7
$FeOHL_2H_2O$	175 – 225(200) 225 – 315(275)	— 80.0			80.0
FeL_3H_2O	175 – 215(185) 215 – 245(225) 245 – 345(285) 480 – 500	— 16.7 65.5 —			82.2
CoL_22H_2O	180 – 215(200) 215 – 255(225)	— 11.1	340 – 450	38.9	81.1
NiL_22H_2O	175 – 225(200) 225 – 255 255 – 275 275 – 310(290)	— 11.1 11.1 18.9	355 – 445(420)	18.9	77.8
CuL_22H_2O	170 – 190	—	190 – 490	77.5	77.5

Література

1. Стрелко В. В., Глуховский П. В., Картель Н. Т. Влияние внешней поляризации угля с иммобилизованной каталазой на эффективность разложения H_2O_2 // Укр. хим. журн. — 1994. — Т. 60, № 10. — С. 677 – 681.
2. Бабко А. К., Пятицкий И. В. Количественный анализ. - М.: Высшая школа, 1968. — С. 378 – 379.
3. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1967. — С. 328.

Кокшарова Т. В., Мазур Л. В.

Одесский национальный университет, кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

КАТАЛАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ 5,5-ДИЭТИЛБАРБИТУРАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Резюме

Исследована каталитическая активность 5,5-диэтилбарбитуратов хрома(III), железа(III), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в реакции разложения пероксида

водорода. Сопоставлена каталитическая активность и характер термоллиза барбитуратов.

Ключевые слова: 5,5-диэтилбарбитураты, 3d-металлы, каталазная активность

Koksharova T. V., Mazur L. V.

Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

CATALASE-LIKE ACTIVITY OF 3d-METALS 5,5-DIETHYLBARBITURATES

Summary

The catalytic activity of the chromium(III), iron(III), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) 5,5-diethylbarbiturates in hydrogen peroxide decomposition has been investigated. The catalytic activity and barbiturates thermolysis character are compared.

Keywords: 5,5-diethylbarbiturates, 3d-metals, catalase-like activity