

УДК 541.124/128.3:542.943.7:546.221+547.466

НЕАДДИТИВНОСТЬ ВКЛАДОВ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИД-АНИОНА И ЦИСТЕИНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В СУММАРНУЮ СКОРОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

М. П. Жиленко, А. П. Руденко, А. В. Сивцева

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Установлена неаддитивность вкладов параллельных реакций окисления сульфид-аниона и цистеина молекулярным кислородом в водных растворах на медь(II)содержащем полиакриламидном гидрогеле. Показано, что эффект неаддитивности зависит от соотношения концентраций субстратов в смеси, от длительности опыта, от присутствия катализатора и может быть положительным, отрицательным и знакопеременным. Проявление эффекта отнесено к системно-динамическим свойствам открытой каталитической системы, проявляющимся в результате взаимодействия образующих ее компонентов (возможно и субстратов параллельных реакций). Положительные значения эффекта неаддитивности и их рост в начальное время процесса связаны с разработкой катализатора и появлением полупродуктов окисления цистеина, обладающих собственной каталитической активностью в процессе.

Вопрос об аддитивности или неаддитивности вкладов параллельных каталитических реакций в суммарную скорость процесса обсуждается давно. Так, еще в 1931 г. Вавон [1] утверждал, основываясь на постулатах формальной кинетики, что компоненты смесей должны гидрироваться с той же скоростью, с которой гидрируются индивидуальные вещества. Однако позже авторы [2] отметили существование неаддитивности вкладов компонентов бинарных смесей углеводородов в суммарную скорость гидрирования и объяснили это различиями в свободной энергии гидрируемых компонентов. В работах школы Д.В. Сокольского [3, 4] исследовано много случаев неаддитивного влияния компонентов бинарных смесей различных органических веществ на скорость каталитического гидрирования, характер которого зависит от условий эксперимента. Неаддитивность вкладов параллельных каталитических реакций отмечали и другие авторы, хотя таких работ мало. Гораздо больше работ, начиная с [5–9], посвящено сопряженным реакциям, в которых влияние одной реакции на другую очевидно.

С точки зрения теории элементарных открытых каталитических систем (ЭОКС) [10], неаддитивность вкладов как сопряженных, так и параллельных реакций и других компонентов этих сложных систем следует рассматривать как одно из системно-динамических свойств (СДС) этих систем, возникающих при образовании целостной системы из исходных компонентов. При этом СДС возникают как дополнительные (новые) свойства, присущие исходным компонентам:

$$\Delta N = N - \sum m_i > 0, \quad (1)$$

где ΔN – СДС; N – общее число свойств ЭОКС; $\sum m_i$ – сумма свойств m исходных i компонентов до их системно-образующего взаимодействия.

Эффект неаддитивности действия всех компонентов сложной системы (базисной реакции, сопряженных

с ней и параллельных реакций, смешанных катализаторов, сокатализаторов, носителей, среды и пр.) является следствием системообразующего взаимодействия исходных компонентов, а его экспериментальное наблюдение, по существу, фиксирует наличие таких взаимодействий. В отсутствие системообразующего взаимодействия будет иметь место аддитивность вкладов компонентов системы.

Для экспериментального обнаружения системообразующих взаимодействий и разных неаддитивностей как их следствия изучается производительность открытой каталитической системы в целом, т.е. общая скорость реакции, общая каталитическая активность реактора W (моль прореагировавшего вещества/с), а также абсолютная каталитическая активность ЭОКС (производительность одного центра катализа a (акт/с) = W/p , где p – общее число центров катализа, при коллективном и раздельном участии соответствующих компонентов). При этом производительность макроскопической открытой каталитической системы и абсолютная каталитическая активность ЭОКС (a , акт/с) при отсутствии системообразующих взаимодействий компонентов будет определяться их аддитивными ($W_{ад}$, $a_{ад}$) вкладами в суммарную скорость процесса или среднюю каталитическую активность одного центра катализа. При наличии системообразующих взаимодействий W и a будут определяться неаддитивными ($W_{неад}$, $a_{неад}$) вкладами компонентов. Отношение W и a при наличии и отсутствии системообразующих взаимодействий представляет собой коэффициент неаддитивности

$$k_{неад} = W_{неад}/W_{ад} = a_{неад}/a_{ад} \quad (2)$$

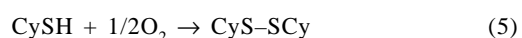
Разность между $k_{неад}$ и единицей представляет собой эффект неаддитивности

$$\Xi = a_{неад}/a_{ад} - 1 = k_{неад} - 1, \quad (3)$$

нормированный к единичным значениям $k_{неад}$ или

нулевым значениям Ξ и наглядно показывающий, что неаддитивность может быть как положительной, так и отрицательной и знакопеременной величиной. Согласно теории [10], сказанное имеет силу для всех проявлений эффекта неаддитивности в открытых каталитических макроскопических и микроскопических системах как в случаях взаимного влияния сопряженных и параллельных реакций, так и в случаях взаимного влияния двух компонентов смешанных катализаторов, хорошо известных по наблюдениям синергических эффектов в катализе [11–15], а также в случаях влияния носителей на активную фазу катализаторов, влияния растворителей и пр.

В данной работе была поставлена задача исследования наименее изученного взаимного влияния параллельных реакций в окислительных процессах на примере окисления сульфида натрия и цистеина молекулярным кислородом



в водной среде в присутствии и в отсутствие металлокомплексного катализатора.

Экспериментальная часть

В качестве носителя катализатора использовали полиакриламидный гидрогель (ПААГ) со степенью сшивки 2% и набухаемостью 20 ± 2 г(H₂O)/г(полимер), синтезированный по методике, описанной в [16]. Катализатор Cu(II)/ПААГ получали методом пропитки сухого полимера 0,01 молярным раствором CuCl₂ с полным поглощением раствора и достижением состояния ПААГ, близкого к максимальному набуханию. Кинетические опыты проводили при 40° в статической системе, как описано в [17], с волюмометрическим контролем расхода кислорода при атмосферном давлении и точности отсчета $\pm 0,05$ мл в условиях, близких к нулевому порядку по O₂ и Na₂S ($[O_2] = \text{const}$, избыток субстрата). Во всех опытах концентрация индивидуальных субстратов или их смесей составляла 0,1 М/л, объем реакционного раствора 5 мл, масса набухшего катализатора 0,2087 г, $[Cu(II)] = 0,903 \cdot 10^{-6}$ М/г кат. Сульфид-анион вводили в опыты в виде растворов Na₂S с pH 12, растворы цистеина подщелачивали добавками NaOH до pH 12.

Скорость реакции (производительность реактора в целом) оценивали по расходу кислорода

$$W = \Delta V_{O_2} / \Delta t, \text{ мл/мин} = \Delta V_{O_2} / 60 \cdot 22400, \text{ моль } O_2 / \text{с}.$$

Среднюю величину абсолютной каталитической активности, характеризующую число молекул кислорода, превратившихся на одном центре катализа за 1 с, вычисляли по формуле

$$a = W / n_{Cu} \text{ акт/с},$$

где n_{Cu} – число молей Cu(II) в опыте.

Для определения эффекта неаддитивности (3) сравнивали объемы кислорода, поглощенного при совместном и раздельном окислении растворов сульфида натрия и цистеина в сопоставимых условиях для каждого процентного отношения их концентраций. Например, сначала снимали кинетику окисления смеси состава $[Na_2S]/[CysH] = 80/20$

Поглощение молекулярного кислорода водным раствором сульфида натрия и цистеина ($[Na_2S]/[CysH] = 80/20\%$) при суммарной концентрации 0,1 М/л и в раздельных опытах с 0,08 М раствором Na₂S и 0,02 М раствором CysH

Время, мин	Объем поглощенного кислорода V _{O₂} , мл				Ξ
	раздельное окисление			совместное окисление 0,1 М р-ра	
	[Na ₂ S]= 0,08М/л	[CysH]= 0,02М/л	V _{O₂} (Σразд.)		
1	0,1	0,15	0,25	0,55	1,2
2	0,50	0,60	1,10	1,35	0,23
3	0,95	0,73	1,68	2,05	0,22
4	1,30	0,83	2,13	2,65	0,24
5	1,65	0,93	2,58	3,15	0,22
6	1,95	0,98	2,93	3,65	0,25
7	2,20	1,00	3,20	4,05	0,27
8	2,50	1,08	3,58	4,50	0,26
9	2,70	1,15	3,85	4,80	0,25
10	3,00	1,20	4,20	5,10	0,21
11	3,20	1,25	4,45	5,35	0,20
12	3,35	1,28	4,63	5,60	0,21
13	3,60	1,38	4,98	5,73	0,15
14	3,75	1,45	5,20	5,90	0,13
15	3,85	1,52	5,37	6,00	0,12
16	3,95	1,60	5,55	6,10	0,10
17	4,10	1,62	5,72	6,13	0,07
18	4,15	1,65	5,83	6,20	0,06
19	4,32	1,70	6,02	6,25	0,04
20	4,42	1,73	6,15	6,32	0,03

при $[Na_2S] + [CysH] = 0,1$ М/л и определяли объем кислорода, пошедшего на совместное окисление ($V_{O_2(\text{совм})}$) в каждый момент времени. Затем отдельно друг от друга проводили окисление индивидуальных растворов сульфида натрия и цистеина состава $[Na_2S]/[H_2O] = 80/20$ и $[CysH]/[H_2O] = 20/80$ и получали сумму раздельно поглощенных объемов кислорода ($V_{O_2(\Sigma\text{разд.})}$). Величину эффекта неаддитивности (3) для каждой минуты опыта вычисляли по формуле

$$\begin{aligned} \Xi &= (V_{O_2(\text{совм})} - V_{O_2(\Sigma\text{разд.})}) / V_{O_2(\Sigma\text{разд.})} = \\ &= (V_{O_2(\text{совм})} / V_{O_2(\Sigma\text{разд.})}) - 1. \end{aligned}$$

Полученные данные для приведенного примера представлены в таблице.

Аналогичным образом были определены величины Ξ для пяти разных соотношений $[Na_2S]/[CysH]$ (80/20; 70/30; 60/40; 40/60; 20/80) при сохранении постоянной суммарной концентрации в опытах в присутствии и в отсутствие катализатора Cu(II)/ПААГ. Полученные результаты представлены на рис. 1. На рис. 2 приведены результаты опытов с индивидуальными субстратами.

На рис. 1 видно четко выраженное проявление эффекта неаддитивности вкладов реакций (4) и (5) в суммарную скорость процесса, который зависит не только от соотношения $[Na_2S]/[CysH]$, но и от продолжительности опыта. Очевидно, что влияние реакций (4) и (5) друг на друга в «чистом» виде при каждом соотношении концентраций субстратов имеет место лишь в начальный момент реакции ($W = W_0$) и характеризуется начальными значениями Ξ . На зависимость Ξ от продолжительности

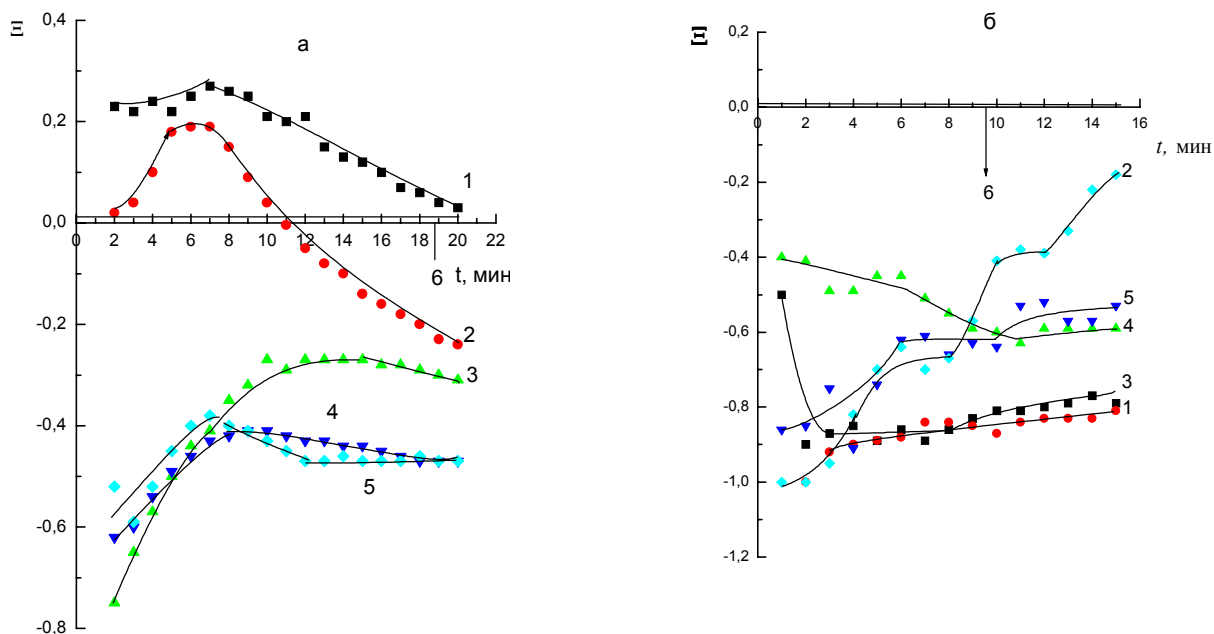


Рис. 1. Динамика изменений эффекта неаддитивности Ξ при окислении смесей сульфида натрия и цистеина молекулярным кислородом при 40° в присутствии Cu(II)/ПААГ (а) и без катализатора (б); $[\text{Na}_2\text{S}]/[\text{CySH}] = 80/20$ (1); $70/30$ (2); $60/40$ (3); $40/60$ (4); $20/80$ (5); аддитивность (6)

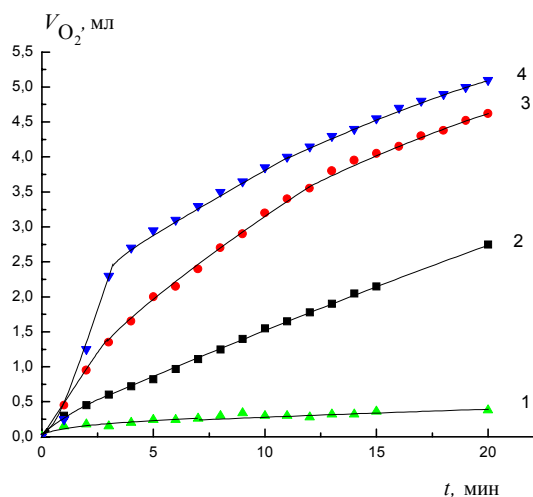


Рис. 2. Кинетика раздельного поглощения молекулярного кислорода $0,1 \text{ M}$ растворами Na_2S (2, 3) и цистеина (1, 4) при 40° и $\text{pH } 12$ в присутствии Cu(II)/ПААГ (3, 4) и без катализатора (1, 2)

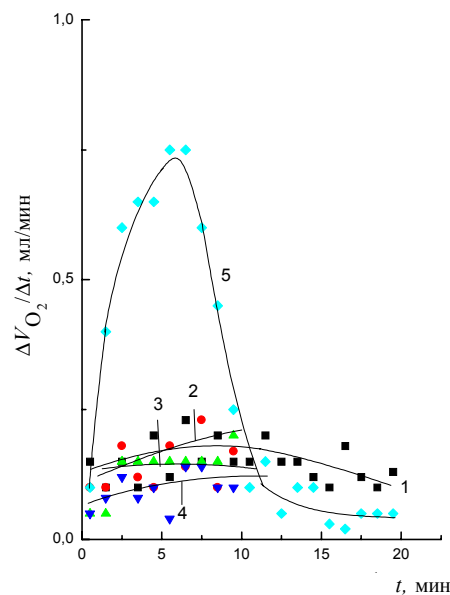


Рис. 3. Влияние добавок полупродуктов и продуктов реакций (4) и (5) на расход кислорода при окислении $0,1 \text{ M}$ раствора Na_2S без катализатора при 40° : 1 – без добавок; 2 – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (10%); 3 – SO_3^{2-} (10%); 4 – SO_4^{2-} (30%); 5 – CySSCu (30%)

опыта оказывают дополнительное влияние промежуточные и конечные продукты, концентрация которых изменяется во времени. Такое влияние может быть как отрицательным, связанным с тормозящим действием продуктов или с конкурентным окислением субстратов на одном центре катализа и др., так и положительным в случае появления продуктов с положительной каталитической активностью по отношению к процессам (4) и (5), т.е. связанным с типичной разработкой каталитической системы.

В связи с этим было проведено несколько серий опытов по окислению сульфид-аниона с добавками $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и цистина (CySSCu) без катализатора, а также опыты по окислению сульфид-аниона и цистеина в отдельности на катализаторе Cu(II)/ПААГ , предварительно модифицированном обработкой цистеином (в случае окисления S^{2-}) и сульфидом натрия (в случае окисления цистеина). При модифицировании каждую навеску набухшего Cu(II)/ПААГ обрабатывали 5 ml $0,1$ молярных растворов Na_2S или CySH при комнатной температуре

0,06 акт/с) цистин окисляется по (6), что подтверждено специальным опытом по окислению 0,05 молярного раствора цистина при pH 12, протекающему практически с той же скоростью ($a = 0,07$ акт/с). В отсутствие Cu(II)/ПААГ цистин окисляется очень медленно (рис. 2, кривая 1), и

содержание его продуктов в реакционной смеси крайне мало. Возможно, динамика изменений Ξ при совместном окислении Na_2S и CuSH как в присутствии, так и в отсутствие Cu(II)/ПААГ связана именно с превращениями цистина или с отсутствием таковых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vavon G.* // Bull. Soc. Chim. France. 1931. **49**. P. 937.
2. *Ипатьев В.В., Левина М.И., Карлблом А.И.* // Усп. хим. 1939. **8**. С. 481.
3. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата, 1962.
4. *Сокольская А.М.* / Катализаторы гидрогенизации / Под ред. Д.В. Сокольского. Алма-Ата, 1975. С. 163.
5. *Шилов А.Н.* О сопряженных реакциях окисления. М., 1905.
6. *Ахрем А.А., Скурко М.Е., Метелца Д.И., Бельский С.М.* // Кинетика и катализ. 1975. **16**. С. 366.
7. *Гелетий Ю.В., Карасевич Е.И., Штейнман А.А.* // Нефтехимия. 1978. **18**. С. 673.
8. *Пурмаль А.П., Николаев Л.А.* // Усп. хим. 1985. **54**. С. 786.
9. *Ениколопан Н.С., Богданов К.А., Кармилова Л.В., Аскарлов К.А.* // Усп. хим. 1985. **54**. С. 369.
10. *Руденко А.П.* Теория саморазвития открытых каталитических систем. М., 1969.
11. *Цисовский В.К., Четверикова Т.П.* // ЖПХ. 1979. **52**. С. 371.
12. *Golodov V.A.* // J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1981. **29**. P. 49.
13. *Kurokawa A., Osaki N., Shigeyasu M.* // Gakujitsu kigo kochi Kogyo Koto Senmon Gakko. 1985. **22**. P. 107.
14. *Tran Bick Nga, Berentsweig V.V., Rudenko A.P.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. **53**. P. 351.
15. *Голодов В.А.* // Рос. хим. журн. 2000. **44**. С. 45.
16. *Жиленко М.П., Пашина Ю.Е., Руденко А.П.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 48.
17. *Жиленко М.П., Пашина Ю.Е., Руденко А.П.* // ЖФХ. 2000. **74**. С. 1412.
18. *Savige W.E., Maclaren J.A.* The chemistry of organic sulphur compounds. Oxford, 1966.

Поступила в редакцию 15.02.01