

УДК 531.1+547.554+661.185+661.312

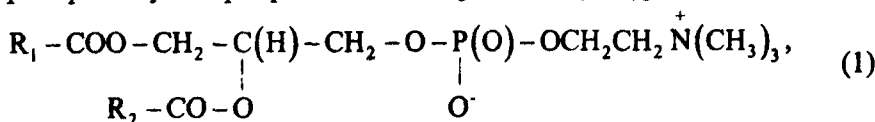
Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. З. АСАТУРЯН

ВЛИЯНИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И ХЛОРИДА  
 ДОДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ  
 $H_2O_2 + HOO^-$ , ПРОТЕКАЮЩЕЙ В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ,  
 СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЛЕЦИТИНОМ

Показано, что скорость реакции  $H_2O_2 + HOO^-$  ( $W_p$ ) увеличивается при замене водного раствора на обратную эмульсию, стабилизированную лецитином. В этом случае реакция между водорастворимыми реагентами протекает в ядре мицелл. Одной из особенностей лецитина является то, что он поверхностно-активное вещество (ПАВ) цвиттерионного типа. Обе его заряженные головки имеют положительное действие на  $W_p$ . Это доказано изучением зависимости  $W_p$  от степени их экранирования при добавлении различных количеств ПАВ, в одном случае – анионного (додецилсульфат натрия), в другом – катионного (додецилтриметиламмоний хлорида) поочередно. Согласно полученным кинетическим данным, положительно заряженная головка более активна.

При производстве различных веществ следует решить несколько очень важных вопросов, которые идеально решаются в живой природе. Это относится к биологическим процессам, протекающим в клетках. Последние окружены очень тонкими биологическими мембранами, которые считаются молекулярно-организованными системами. Ныне принята жидкостно-мозаическая структура мембран, предложенная в 1972г. Сингером и Никельсоном [1]. Структура мембран напоминает структуру мицелл, получаемых растворением различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в соответствующих растворителях, в частности в воде. В живой природе ПАВ, участвующие в образовании мицелл, состоят из полярной «головки» и двух гидрофобных «хвостов»; их представляют так:  $\infty$ .

Примером служит фосфатидил холин [лецитин (Лец)]:

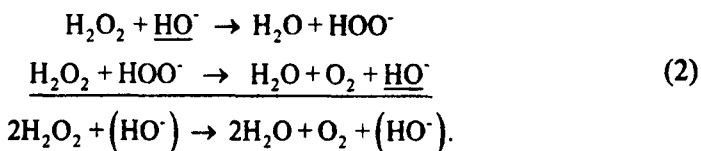


где  $R_1$  – остаток насыщенной (напр.,  $C_{17}H_{35}$ ), а  $R_2$  – ненасыщенной жирных кислот. Это вещество является ПАВ цвиттерионного типа. Оно растворимо в

«масле», например в толуоле, циклогексане (ЦГ) и т.д., способно образовывать так называемые обращенные (обратные) эмульсии типа «вода в масле».

С учетом сказанного можно заключить, что молекулярно-организованные системы являются своеобразными средами, в которых можно осуществлять разные химические реакции с целью получения результатов, заслуживающих внимания. Нами использованы именно стабилизированные лецитином обращенные эмульсии в качестве реакционной среды.

Как модельная реакция выбрана система  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$ . Суммарная реакция состоит из следующих актов:



Выбор  $\text{H}_2\text{O}_2$  как объекта исследования весьма обоснован. Дело в том, что он играет существенную роль в природных процессах, способствующих самоочистке природных водных бассейнов [2, 3], при фотосинтезе кислорода [4], как агент, вызывающий окислительный стресс при патогенезе ряда заболеваний, напр. диабета [5].  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеет большое применение в промышленности как отбеливающее средство [6, 7]. Он давно известен как сильный антисептик [8].

При изучении этого процесса нами показано [9], что независимо от природы ПАВ зависимость скорости реакции ( $W_p$ ) от  $[\text{ПАВ}]_0$  изображается кривой, проходящей через минимум при  $[\text{ПАВ}]_0 = \text{ККМ}$  (критическая концентрация мицеллообразования). Было заключено, что прямые мицеллы типа «масло в воде» являются благоприятными средами для реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$ . В той же работе установлено также, что обращенные мицеллы оказывают более положительное действие на  $W_p$ . Они были получены с использованием АОТ (сульфонат натрия бис-2-этилгексил янтарной кислоты) и Лец. Последний оказался более активным. Этот факт нами объяснялся тем, что Лец, будучи цвиттерийным ПАВ (1), способствует активизации как  $\text{H}_2\text{O}_2$  на отрицательно ( $-$ ) заряженной головке  $\left( \begin{array}{c} -\text{P}(\text{O})-\text{O}^- \\ | \end{array} \right)$ , так и  $\text{HOO}^-$  на положительно ( $+$ ) заряженной  $\left( \begin{array}{c} -\text{N}^+ \\ | \end{array} \right)$ .

Чтобы проверить эту гипотезу изучалось действие додецилсульфата натрия (ДДС) как анионного ПАВ и хлорида додецилтриметиламмония (ДТАХ) как катионного ПАВ, которые в принципе могут экранировать и ( $+$ ) заряженные, и ( $-$ ) заряженные головки. Данная работа посвящена проверке правдоподобности выдвинутой гипотезы путем проведения вышеупомянутых опытов.

**Экспериментальная часть.** На основании (2), газометрически определяли объем выделившегося кислорода ( $V_{\text{O}_2}$ , мл) в течение времени, а из ки-

нетической кривой определяли  $W_p$  (мл/мин). Подробности проведения экспериментов описаны в [10]. Объем реактора 4,0 мл. Погрешность в определении  $W_p$  не больше 2%. Исходные растворы:  $[H_2O_2]_0 = 1M$ ,  $[NaOH]_0 = 1M$ ,  $[Лец]_0 = 0,017M$  (>ККМ) в ЦГ – раствор А,  $[ДДС]_0 = 8 \cdot 10^{-3} M$  (=ККМ) – раствор Б,  $[ДТАХ]_0 = 8 \cdot 10^{-3} M$  (чуть меньше ККМ) – раствор В [11].

Температура поддерживалась постоянной и равной  $25 \pm 0,2^\circ C$  ( $T=298K$ ).

**Результаты и обсуждение.** Все опыты проводились в одном и том же реакторе, т.к. природа поверхности имеет определяющее действие на кинетику распада  $H_2O_2$  [8]. Перед каждым опытом ставился «слепой опыт» без добавок, чтобы убедиться в адекватности всех начальных условий. Специальным опытом было установлено, что присутствие одного ЦГ практически не влияет на скорость реакции  $H_2O_2 + HOO^-$ . Полученные кинетические данные проиллюстрированы на соответствующих кривых рисунка 1.

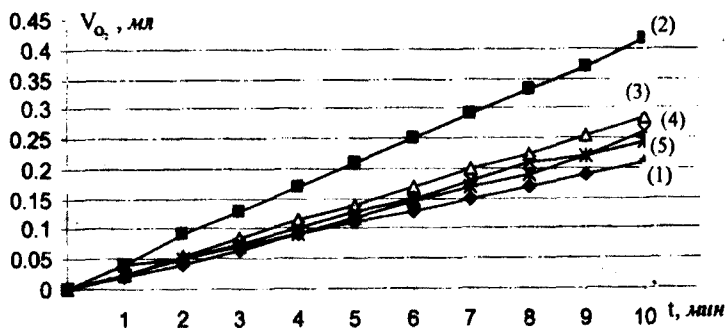
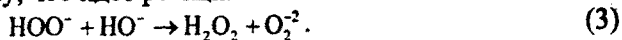


Рис. 1. Кинетические кривые распада  $H_2O_2$  при различных степенях экранирования положительно заряженной головки. Для всех опытов к  $0,6\text{мл } [H_2O_2]_0 + 0,3\text{мл } [NaOH]_0$  добавляется: (1)  $2,1\text{мл } H_2O + 1\text{мл ЦГ}$ ; (2)  $2,1\text{мл } H_2O + 1,0\text{мл}$  из раствора А (степень экранирования  $a=0$ ); (3)  $0,7\text{мл}$  из раствора Б +  $1,4\text{мл } H_2O + 1\text{мл}$  из раствора А ( $a=33\%$ ); (4)  $1,4\text{мл}$  из раствора Б +  $0,7\text{мл } H_2O + 1\text{мл}$  из раствора А ( $a=66,7\%$ ); (5)  $2,1\text{мл}$  из раствора Б +  $1\text{мл}$  из раствора А ( $a=100\%$ ).

Как следует из рис. 1, все кинетические кривые – прямые линии. Тангенс угла наклона этих прямых равен  $W_p$ , выраженной в мл/мин.

Согласно [10],  $W_p$  максимальна при  $[H_2O_2]_0/[HO^-] = 2:1$ . По схеме (2)  $HO^-$  не расходуется, т.о. в течение времени отношение  $[H_2O_2]_0/[HO^-]$  уменьшается. Это приводит к тому, что идет реакция



Казарновским [12] установлено, что по отношению к распаду  $H_2O_2$  дианион  $O_2^{2-}$  менее активен, чем анион  $HOO^-$ . По этой причине при относительно больших глубинах реакции создается новая ситуация, приводящая к ее замедлению из-за замены  $HOO^-$  на  $O_2^{2-}$ . Для того, чтобы избежать этого осложнения, мы вынуждены ограничиваться малыми превращениями.

• На основании рис. 1 составлена табл. 1.

Таблица 1

Зависимость  $W_p$  от степени экранирования положительно заряженных головок

а, %	0	33	67	100	без добавок
$10 W_p$ , мл/мин	0,41	0,29	0,26	0,24	0,21

Из этих данных следует, что, во-первых, в обращенных мицеллах  $W_p$  почти в два раза больше, чем в водных растворах, во-вторых, экранирование (+) заряженных головок действительно приводит к уменьшению положительного действия Лец.

Вторая серия опытов относится к изучению влияния степени экранирования (-) заряженных головок в молекуле Лец добавками различных количеств ДТАХ.

Ввиду того, что полученные закономерности однотипные, приводятся итоговые результаты (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость  $W_p$  от степени экранирования отрицательно заряженных головок

а, %	0	33	67	100	без добавок
$10 W_p$ , мл/мин	0,41	0,36	0,32	0,30	0,21

Итоговые данные таблиц 1 и 2 представлены на рис. 2. Из приведенных двух кривых однозначно следует, что обе головки действительно положительно действуют на реакцию  $H_2O_2 + HOO^-$ , причем (+) заряженная головка более активна.

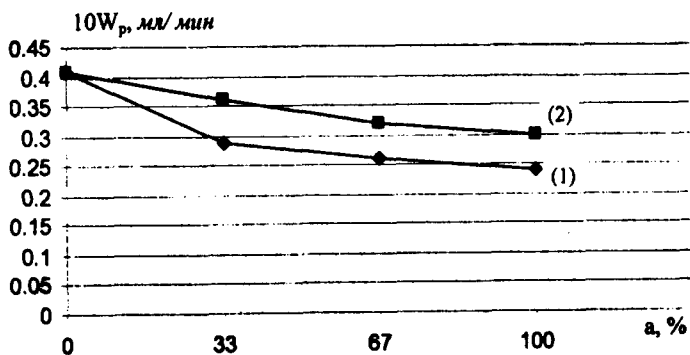


Рис. 2. Зависимости скорости реакции от степени экранирования положительно заряженной головки (кр. 1) и отрицательно заряженной головки (кр. 2).

Интересные данные получены при 100%-ом экранировании обеих головок (табл. 3).

Эти кинетические данные удовлетворяют уравнению прямой линии, проходящей через начало координат, из которой следует, что  $W_p = 0,030$  мл/мин.

Таблица 3

t, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V, мл	0	0,03	0,065	0,09	0,12	0,15	0,18	0,215	0,245	0,275	0,305

Условия опытов: 0,6мл [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>+0,3мл [NaOH]<sub>0</sub>+1,05мл раствора Б+1,05мл раствора В+0,5мл раствора А+0,5мл ЦГ.

С учетом этих данных можно убедиться в том, что хотя наблюдается некоторое уменьшение  $W_p$ , тем не менее она больше, чем в случае, когда в системе полностью отсутствуют мицеллы ПАВ. Принимая во внимание факт о том, что ККМ смесей ПАВ значительно меньше ККМ отдельно взятых ПАВ [13–15], можем утверждать, что и в данном случае реакционная среда в основном состоит из мицелл. В пользу этого предположения говорят и следующие кинетические данные, полученные в отсутствие Лец и в присутствии эквимольной смеси ДДС+ДТАХ (табл. 4).

Таблица 4

t, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V, мл	0	0,03	0,055	0,085	0,11	0,14	0,17	0,2	0,22	0,25	0,28

Условия опытов: 0,6мл [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>+0,3мл [NaOH]<sub>0</sub>+1мл воды+1,05мл раствора Б+1,05мл раствора В.

Таким образом можно заключить, что ядро мицелл типа «вода в масле» – благоприятная среда для проведения реакции  $H_2O_2 + HOO^-$ , кроме того, гипотеза о том, что обе заряженные головки в молекуле Лец оказывают положительное действие на скорость реакции  $H_2O_2 + HOO^-$ , правдоподобна, причем (+) заряженная головка более активна.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 23.06.2005

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лелинджер А. Основы биохимии. Т. I. М.: Мир, 1985.
2. Скурлатов Ю.И. – Успехи химии, 1991, т. 60, вып. 3, с. 575.
3. Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И. – Успехи химии, 1991, т. 60, с. 2373.
4. Самуилов В.Д. – Биохимия, 1997, т. 62, вып. 5, с. 531.
5. Vincent A.D., Russell I.W., Low P.H., Feldman E.L. – Endocrine Reviews, 2004, v. 25, № 4, p. 612.
6. Chang P.V.L., Joung Th.M. – Water Research, 2000, v. 34, № 8, p. 2233.
7. Mohey El-Dein A., Libra J.A., Wiesmann U. – Water Science and Technology, 2001, v. 44, № 5, p. 295.
8. Шамб У., Сеттерфилд В., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: ИЛ, 1958.
9. Бейлерян Н.М., Асатуриян М.З. – Ученые записки ЕГУ, 2005, № 1, с. 58.
10. Beylejian N.M., Asaturyan M.Z. – Oxid. Commun., 2004, v. 27, № 2, p. 269.
11. Поверхностно-активные вещества. Справочник под ред. Абрамзона А.А., Л.: Химия, 1979.
12. Казарновский И.А. – ДАН СССР, 1952, т. 86, с. 717 и 1975, т. 221, с. 353.
13. Вережников В.Н., Кашлинская П.Е., Гараева Н.Г. – Колл. ж., 1974, т. 36, с. 493.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Զ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԴՈՂԵՑԻԼՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ԴՈՂԵՑԻԼՏՐԻՄԵԹԻԼ-  
ԱՍՈՆԻՈՒՄԻ ԶԼՈՐԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼԵՑԻՏԻՆՈՎ  
ԿԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՇՐՋՎԱԾ ԷՄՈՒԼՍԻԱՅՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ  
 $H_2O_2 + HOO^-$  ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

### Ամփոփում

Ցույց է տված, որ  $H_2O_2 + HOO^-$  ռեակցիայի արագությունը լեցիտինով կայունացված շրջված էմուլսիայում ավելի մեծ է, քան ջրային լուծույթում: Այս դեպքում ռեակցիան ընթանում է միցելների միջուկում: Լեցիտինի առանձնահատկություններից մեկն այն է, որ դա ցվիտերիոնային մակերևութային ակտիվ նյութ է (ՄԱՆ): Դրա մոլեկուլում գոյություն ունեցող դրական և բացասական լիցք կրող գլխիկները դրական ազդեցություն ունեն նշված ռեակցիայի արագության վրա: Այս եզրակացության հաստատման համար որոշակի քանակներով անիոնային (նատրիումի դոդեցիլսուլֆատ) և կատիոնային (դոդեցիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդ) ՄԱՆ-երի հավելույթների միջոցով յուրաքանչյուր գլխիկը տարբեր աստիճաններով էկրանացվել է և գազաչափական մեթոդով որոշվել է ռեակցիայի արագության կախումը էկրանացման աստիճանից: Ըստ ստացված կինետիկական տվյալների՝ երկու տիպի գլխիկներն էլ ակտիվ են, բայց առավել ակտիվ է դրական լիցք կրողը:

N. M. BEYLERIAN, M. Z. ASATURYAN

THE INFLUENCE OF SODIUM DODECYL SULFATE AND DODECYL-  
TRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE ON THE  $H_2O_2 + HOO^-$  REACTION  
RATE IN INVERSE EMULSIONS STABILIZED BY LECITIN

### Summary

It is shown that the  $H_2O_2 + HOO^-$  reaction rate is more in inverse emulsions stabilized by lecitin (Le) than in water solutions. In this case the reaction occurs in micelles nucleus. One of the Le's peculiarities is that it is a zwitterion type surfactant. In its molecule there are (-) and (+) charged «heads» which act on the cited reaction rate. This conclusion is verified adding different quantities of anionic (sodium dodecyl sulfate) and cationic (dodecyltrimethylammonium chloride) surfactants isolating in turn both charged heads with different extents and studying the reaction rate dependence on the isolation degree. The reaction rate is determined measuring the volume of the evolved oxygen. According to obtained kinetic data both «heads» are active, but the (+) charged head is more active.