

Химия

УДК 531.1+547.554+661.185+665.312

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. З. АСАТУРЯН

### ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Газометрическим методом изучено влияние диметилсульфоксида (ДМСО) на скорость реакции ( $W_{O_2}$ )  $H_2O_2 + HOO^-$  при 298 К. Установлено, что когда  $[ДМСО]_0$  меняется в интервале  $0,5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-2} M$ ,  $W_{O_2}$  не зависит от нее и на 16% больше, чем в отсутствие ДМСО.

Методом ЭПР показано, что 2,2',6,6'-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксил ( $RNO^\bullet$ ) не расходуется и не влияет на  $W_{O_2}$ . В присутствии ДМСО  $E_{акт}$  реакции на  $5,4 \text{ кДж/моль}$  меньше, чем в его отсутствие.

Влияние ДМСО можно объяснить предположением об активации молекулы  $H_2O_2$  в результате ее взаимодействия с полярной группой  $O \leftarrow S^{\delta-}(CH_3)_2^{\delta+}$ . Предложен и обсужден общий механизм реакции.

**Введение.** Некоторые вопросы, касающиеся практической значимости  $H_2O_2$  и механизма его распада в различных средах, обсуждались многими авторами, в частности и нами в [1–3].

Немалый интерес представляет и диметилсульфоксид (ДМСО), т.к. он легко димеризуется, образует комплексы и легко проникает через мембраны клеток. Это сильно полярное соединение ( $\mu=3,86 D$ ).

ДМСО имеет большое применение в различных отраслях промышленности. Только в Японии производится около 5000 т ДМСО в год [4]. Он также является хорошей средой для консервации клеток, спермы и т.д. [5–7]. Установлено, что ДМСО играет определенную роль в радикально-цепных химических реакциях, которые протекают в верхних слоях атмосферы [8].

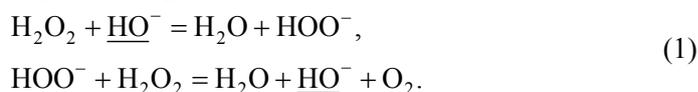
При использовании ДМСО в составе лекарственных веществ не исключается его взаимодействие с молекулой  $H_2O_2$  в организме, что может привести к реакции  $H_2O_2 + ДМСО$ .

Кинетика реакции ДМСО с системой  $H_2O_2 + Ti$  (III) (реактив типа Фентона) в сильно кислой среде исследована методом ЭПР в [9, 10]. Установлено образование свободных радикалов  $H_3C^\bullet$  и  $(CH_3)S(OH)O^\bullet$ , исследована

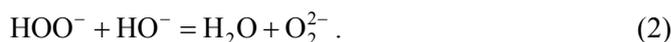
кинетику образования и расходования обоих радикалов. Идентифицированы метан и этан, последний в меньшем количестве. Реакция  $\text{HO}^\cdot + \text{ДМСО}$  исследована теоретически с использованием компьютерной техники [11]. Целью настоящего исследования является изучение влияния ДМСО на кинетику распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде. В работе используются свойства ДМСО, описанные в обзоре [12].

**Экспериментальная часть.** Подробности методики эксперимента описаны в [2, 3]. Скорость реакции ( $W_{\text{O}_2}$ ) определялась газометрически. Использован радиоспектрометр марки Radiopan SE/X-2435.

Суммарная реакция распада происходит по следующей схеме:



Из этой схемы следует, что по ходу реакции отношение  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{HO}^-]$  закономерно уменьшается. Это приводит к изменению механизма реакции [2], т.к.  $\text{HOO}^-$  постепенно заменяется на менее реакционноспособный  $\text{O}_2^{2-}$ :

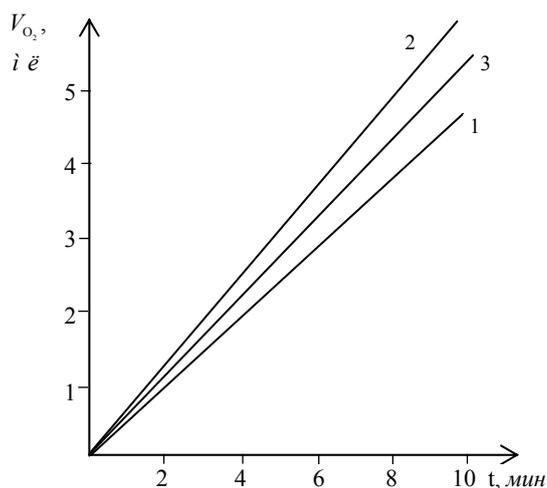


Чтобы избежать этого нежелательного обстоятельства, реакция проводилась до малых превращений (не более 6%).

Во всех опытах отношение  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 : [\text{HO}^-]_0$  сохранялось постоянным и равным 2:1, что обеспечивает условие  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{HO}^-]_0$  (концентрации реагентов в реакторе в начале реакции). Все опыты проводились в одном и том же реакторе с объемом 4,0 мл. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

#### Полученные результаты и их обсуждение.

I. Влияние  $[\text{ДМСО}]_0$  на  $W_{\text{O}_2}$  при 298 К. Во всех опытах в реакторе



Кинетические кривые реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$ .  
1 —  $[\text{ДМСО}]_0 = 0$ ; 2 —  $0,025 \text{ M}$ ; 3 —  $0,1 \text{ M}$ .

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{HOO}^-]_0 = 0,25 \text{ M}$ .

На рисунке для иллюстрации приведены кинетические кривые только трех опытов. В таблице 1 приведены значения  $W_{\text{O}_2}$  при различных  $[\text{ДМСО}]_0$ , откуда видно, что максимальное увеличение  $W_{\text{O}_2}$  составляет примерно 16%, а погрешность определения — менее 3%. Из этих данных следует, что ДМСО способствует протеканию реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$  и его влияние максимально в интервале  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \leq [\text{ДМСО}]_0 \leq 25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Таблица 1

$10^3 \cdot [\text{ДМСО}]_0, M$	0	0,5	2,5	5,0	20	25	40	100
$10^2 \cdot W_{O_2}, \text{мл/мин}$	4,8	5,0	5,1	5,4	5,6	5,6	5,2	5,2

II. Влияние температуры изучалось в отсутствие и в присутствии ДМСО при  $[\text{ДМСО}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} M$  (оптимальная концентрация).

Ввиду того, что в нашем случае температура может одновременно влиять на равновесие процесса мономер  $\rightleftharpoons$  димер как для  $\text{H}_2\text{O}_2$ , так и для ДМСО, а также и на константу диссоциации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , исследования проводились в узком температурном интервале. Полученные данные приведены в табл. 2.

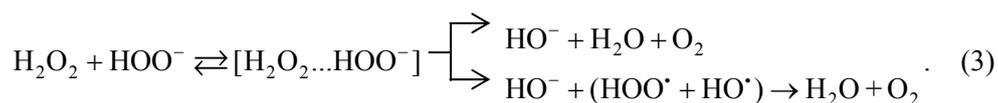
Таблица 2

Температурная зависимость  $W_{O_2}$  в отсутствие и в присутствии ДМСО при  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{НОО}^-]_0 = 0,25 M$

T, K	298	303,5	308	$10^2 \cdot [\text{ДМСО}]_0, M$
$10^2 \cdot W_{O_2}, \text{мл/мин}$	4,8	7,5	10,7	0
	5,6	8,4	11,6	2,5

В таком температурном интервале, естественно, можно говорить лишь об оценке значения  $E_{\text{акт}}$ . Оно в отсутствие ДМСО составляет 60,6 кДж/моль, а в присутствии – 55,6 кДж/моль, что на 8% меньше предыдущего. Точность определения  $E_{\text{акт}} \pm 2\%$ .

III. Влияние  $\text{RNO}^\bullet$  на  $W_{O_2}$ . Изучение кинетики реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{НОО}^-$  [1–3] позволило сделать заключение, что она протекает параллельно по двум механизмам – нерадикальному (~86%) и радикальному (~14%) [13]:



Из данных таблицы 1 следует, что ДМСО в некоторой степени увеличивает  $W_{O_2}$ . Возникает вопрос: на какой механизм он влияет?

Чтобы ответить на этот вопрос, нами изучено влияние  $\text{RNO}^\bullet$  на  $W_{O_2}$  данной реакции. Если ДМСО влияет на радикальный путь, то он должен реагировать с радикалами  $\text{НО}^\bullet$  (см. (3) и [9, 10]) с образованием  $\text{H}_3\text{C}^\bullet$ . По нашему мнению, нельзя исключить также образование радикала  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{SO}(\text{CH}_3)$ . В обоих случаях свободную валентность несет атом С. Из литературы известно, что  $\text{RNO}^\bullet$  избирательно атакует  $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$  [14, 15]. Если ДМСО участвует в радикальном механизме, то  $\text{RNO}^\bullet$  должен расходоваться. Были поставлены следующие опыты:

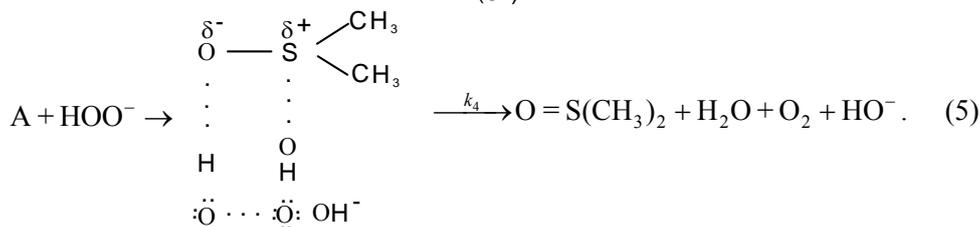
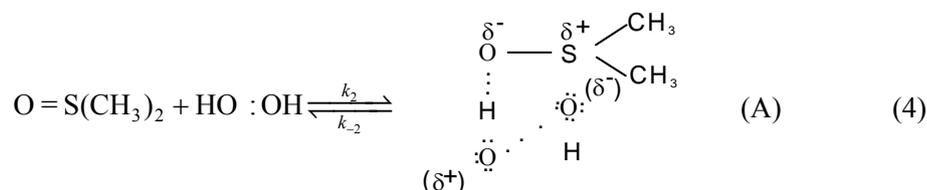
1.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DMCO} + \text{RNO}^\bullet$ ;
2.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}(2:1) + \text{DMCO} + \text{RNO}^\bullet$ ;
3.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}(1:2) + \text{DMCO} + \text{RNO}^\bullet$ .

Начальные условия:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,25 \text{ M}, [\text{RNO}^\bullet] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}, [\text{DMCO}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

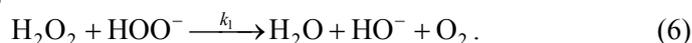
Во всех случаях в течение 15 мин  $\text{RNO}^\bullet$  не расходовался. Это говорит о том, что в данной реакции не образуются радикалы  $\text{H}_3\text{C}^\bullet$  и  $^\bullet\text{CH}_2\text{SO}(\text{CH}_3)$ . Отсюда следует, что ДМСО способствует увеличению скорости реакции, протекающей по нерадикальному пути.

В работе [16] показано, что связь  $>\text{S}=\text{O}$  в ДМСО очень полярна. Этот факт дает нам основание полагать, что взаимодействие между молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ДМСО возможно, например, следующим образом:



Согласно нашей гипотезе, ДМСО способствует распаду  $\text{H}_2\text{O}_2$  под воздействием аниона  $\text{HOO}^-$  по нерадикальному механизму. На основании этого предлагаем следующую кинетическую схему.

1. В отсутствие ДМСО:



2. В присутствии ДМСО с учетом возможных реакций (4) и (5):



Из приведенной схемы следует:

$$W_{\text{O}_2} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HOO}^-] + k_4[\dot{\text{A}}][\text{HOO}^-] = (k_1[\text{H}_2\text{O}_2] + k_4[\dot{\text{A}}])[\text{HOO}^-] \quad (8)$$

Полагаем, что для промежуточного комплекса А можно применить метод квазистационарных концентраций:

$$\frac{d[\dot{\text{A}}]}{dt} = k_2[\text{DMCO}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\dot{\text{A}}] - k_3[\dot{\text{A}}][\text{DMCO}] - k_4[\dot{\text{A}}][\text{HOO}^-] = 0,$$

отсюда

$$[\text{A}] = k_2[\text{DMCO}][\text{H}_2\text{O}_2] / (k_2 + k_3[\text{DMCO}] + k_4[\text{HOO}^-]) \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получаем

$$W_{O_2} = \left( k_1 + \frac{k_2 k_4 [\text{ДМСО}]}{k_2 + k_3 [\text{ДМСО}] + k_4 [\text{НОО}^-]} \right) [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{НОО}^-]. \quad (10)$$

Можно полагать, что  $k_4 [\text{НОО}^-] \ll (k_2 + k_3 [\text{ДМСО}])$ . Тогда

$$W_{O_2} = \left( k_1 + \frac{k_2 k_4 [\text{ДМСО}]}{k_2 + k_3 [\text{ДМСО}]} \right) [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{НОО}^-]. \quad (11)$$

При  $[\text{ДМСО}] = 0$  закон скорости непосредственной реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{НОО}^-$  будет

$$W_{O_2} = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{НОО}^-], \quad (12)$$

а когда  $[\text{ДМСО}] \neq 0$   $W_{[\text{ДМСО}] \neq 0} > W_{[\text{ДМСО}] = 0}$ , т.к.  $\frac{k_2 k_4 [\text{ДМСО}]}{k_2 + k_3 [\text{ДМСО}]} > 0$ . Естественно,

эта дробь слабо зависит от  $[\text{ДМСО}]$ , что соответствует нашим кинетическим данным.

Следует отметить, что согласно результатам, приведенным в работах [17, 18], ДМСО способствует нерадикальному распаду также и аниона  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

*Кафедра физической и коллоидной химии*

*Поступила 26.10.2007*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Асатурян М.З. Физикохимия полимеров. Сб. научных статей. Тверь: Тверский госуниверситет, 2003, вып. 9, с. 151–155.
2. Beylerian N., Asaturyan M. Oxid. commun., 2004, v. 27, № 2, p. 263–274.
3. Beylerian N., Asaturyan M., Sarukhanian E. Oxid. commun. 2006, v. 29, № 4, p. 817–827.
4. Murakani–Nitta T., Kurimura H., Kirimura K., Kino K., Usami Sh. J. of Bioscience and bioengineering, 2002, v. 94, № 1, p. 52–56.
5. Kiseler M.A., Gathberlet T., Lesieur P., Hauss T., Ollivon M., Neubert R.H.H. Chemistry and physics of lipids, 2005, v. 133, p. 181–193.
6. Isachenko V., Montag M., Isachenko E., Dessole S., Nawroth F., van der Ven H. Fertility and sterility, 2006, v. 85, № 3, p. 741–746.
7. Du X., Lu D., Daharsh E., Yao A., Dewoody R., Yao Jian–An. J. of Pharmacological and toxicological methods, 2006, v. 54, p. 164–179.
8. Resende M.S., Ceolin de Bona J., de Souza Sombrio P. Chemical physics, 2005, v. 309, p. 283–289.
9. Gilbert B.C., Norman R.O., Sealy R.C. J.Chem.soc. Perkin Trans. 2, 1975, p. 303–307.
10. Gilbert B.C., Norman R.O., Sealy R.C. J.Chem.soc., Perkin Trans. 2, 1975, p. 308–312.
11. Wang L., Zhang J. Chem. Physics Letters, 2002, v. 356, p. 490–496.
12. Григорян К.Р. Физико-химические особенности растворов ДМСО и их взаимодействие с аминокислотами и амидами. Автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Ер., 1991.
13. Асатурян Н.З. Информационные технологии и управление, 2005, № 1, с. 93–99.
14. Хлопьянкина М.С., Бучаченко А.Л., Нейман М.Б., Васильева А.Г. Кинетика и катализ, 1965, т. 26, с. 394–398.
15. Ладьгин Б.Я., Сараева В.В., Романцев М.Е. Высокомолекулярные соединения, 1999, т. 31, с. 183–186.
16. Tai J.C. J. Computer chemistry, 1981, v. 2, № 2, p. 162–167.
17. Бейлерян Н.М., Чшмаритян Дж.Г., Тигрянян А.Г. Ученые записки ЕГУ, 1987, № 3, с. 99–106.
18. Хачатрян А.Г., Маркарян Ш.А., Бейлерян Н.М. Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 531–536.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Զ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ

ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ  
ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ  
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ամփոփում

Ուսումնասիրությունները կատարված են գազաչափական մեթոդով 298 K-ում: Յույց է տրված, որ ԴՄՍՕ-ի ներկայությամբ, երբ նրա կոնցենտրացիան  $0,5 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}$  մոլ/լ տիրություն է, ռեակցիայի արագությունը ( $R_{O_2}$ ) մոտավորապես 16%-ով ավելի մեծ է, քան ԴՄՍՕ-ի բացակայությամբ:

ԷՊՌ- մեթոդով հաստատված է, որ իմինօքսիլային կայուն ազատ ռադիկալը ռեակցիայի ընթացքում չի սպառվում և չի էլ ազդում  $R_{O_2}$  -ի վրա: ԴՄՍՕ-ի ներկայությամբ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան մոտավորապես 5,4 կՋ/մոլ-ով ավելի փոքր է:

Ենթադրվում է, որ  $H_2O_2$  մոլեկուլը, փոխազդելով ԴՄՍՕ-ի քևեռային  $O^{\delta-} \leftarrow S^{\delta+}(CH_3)_2$  խմբի հետ, ակտիվանում է և նպաստավոր վիճակ է ստեղծվում, որ  $HOO^-$ -ի հետ ռեակցիան ընթանա ոչ ռադիկալային մեխանիզմով: Առաջարկված և քննարկված է ռեակցիայի մեխանիզմ:

N. M. BEYLERIAN, M. Z. ASATURYAN

DIMETHYLSULFOXIDE INFLUENCE ON THE RATE OF HYDROGEN  
PEROXIDE DECOMPOSITION IN ALKALINE MEDIUM

Summary

The cited reaction has been studied at 298 K by gasometric method. At  $0,5 \cdot 10^{-2} \leq [DMSO]_0 \leq 4 \cdot 10^{-2}$  l the reaction rate ( $R_{O_2}$ ) is being increased approximately by 16%.

It is established by ESR method that TEMPO is not being expended and does not influence on the  $R_{O_2}$ . In DMSO presence the reaction activation energy is less by 5,4 kJ/mol.

It is assumed that  $H_2O_2$  molecule interacts with the polar  $O^{\delta-} \leftarrow S^{\delta+}(CH_3)_2$  bond of DMSO molecule, which results in activation of  $H_2O_2$  molecule. It reacts with enhanced rate  $HOO^-$  anion by nonradical mechanism. A mechanism is proposed and discussed.