

Химия

УДК 531.1+547.554+661.185+665.312

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. З. АСАТУРЯН, П. Г. МИНАСЯН

ВЛИЯНИЕ НЕНАСЫЩЕННОГО ЦИАНЛАКТОНА НА СКОРОСТЬ
РЕАКЦИИ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ
МИЦЕЛЛ

Газометрическим методом изучено влияние 2-циано-3, 4, 4-триметил-2-бутен-4-олида (A_{ne}) на скорость реакции (W_p) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$ при 303 К.

Ввиду нерастворимости данного лактона в воде использован его водный раствор в этаноле и в присутствии ПАВ (додецилсульфата натрия и хлорида додецилтриметиламмония). Изучено также влияние иминоксильного стабильного свободного радикала (RNO^*) на W_p .

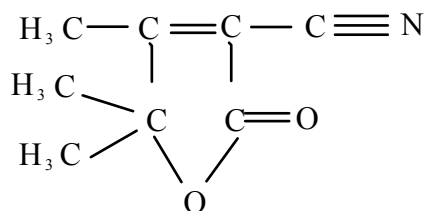
В отсутствие ПАВ A_{ne} оказывает положительное действие на W_p . Обсужден механизм этого действия. В присутствии ПАВ зависимость W_p от $[\text{ПАВ}]_0$ имеет вид кривой, проходящей через минимум. Обсужден механизм своеобразного действия A_{ne} на W_p в присутствии ПАВ.

Введение. Большой интерес к химии пероксида водорода H_2O_2 обусловлен тем, что он играет важную роль в окружающей нас среде: в водных бассейнах, почвах, атмосфере, живых организмах [1–4]. H_2O_2 используется также для очистки сточных вод совместно с озоном [5] или УФ-облучением [6], в химическом синтезе (например для получения эпоксидов [7]), для инициирования радикальной полимеризации и т.д. Более детальный анализ литературных данных, касающихся практической значимости H_2O_2 , проведен в [8, 9].

В живой природе H_2O_2 находится вместе с биологически активными веществами (БАВ). Для того чтобы управлять действием H_2O_2 в указанной среде, следует знать механизм его распада под воздействием БАВ. С этой целью нами изучалось влияние витамина С на W_p и механизм распада H_2O_2 [10]. Наличие же в структуре молекулы витамина С лактонового кольца подсказало нам исследовать влияние лактонов на W_p и механизм распада H_2O_2 . Это и явилось предметом наших исследований.

Лактоны входят в состав некоторых БАВ природного происхождения. Химия лактонов подробно обсуждена в [11, 12].

Экспериментальная часть. Подробности эксперимента описаны в [13, 14]. Нами использован цианлактон* ($A_{не}$), который нетоксичен, обладает интересными лечебными свойствами [12–16] и представляет практический интерес [17]:



Все опыты проводились при постоянстве следующих параметров: $T = 303\text{ K } (\pm 0,1^{\circ}\text{C})$; в реакторе $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 : [\text{NaOH}]_0 = 2 : 1$, а именно: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{HOO}^-] = 0,5\text{ M}$. Использовался один и тот же реактор. Объем реакционного раствора 4,0 мл. Погрешность определения объема выделяющегося по ходу реакции $\text{O}_2 (V_{\text{O}_2})$ не превышала $\pm 2\%$.

Полученные результаты и их обсуждение.

1. *Опыты, проведенные в отсутствие ПАВ.* Ввиду того, что $A_{не}$ не растворяется в воде, использовался его водно-этанольный раствор. Кинетические кривые приведены на рис. 1.

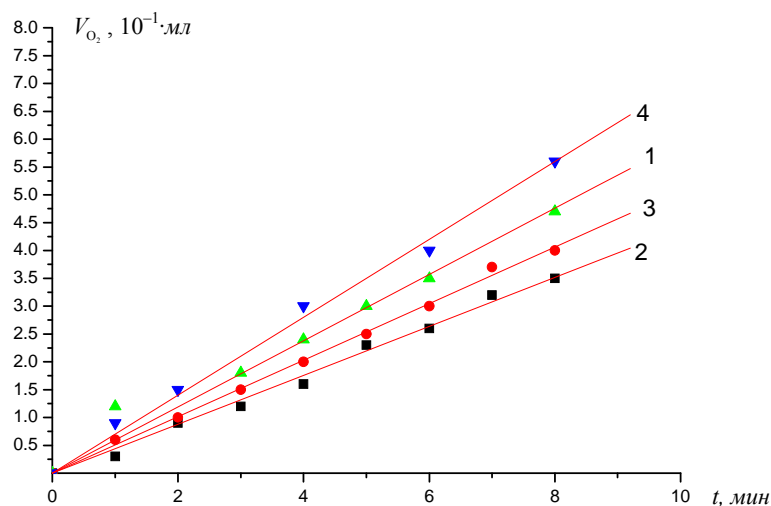


Рис. 1. Зависимость объема выделившегося O_2 от времени: 1 – без добавок; 2 – в присутствии $[\text{EtOH}]_0 = 0,25; 0,5; 0,75\text{ M}$; 3 – в присутствии смеси $[\text{EtOH}]_0 = 0,25\text{ M}$ и $[A_{не}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$; 4 – при добавлении $[\text{RNO}^*] = 1,25 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{EtOH}]_0 = 0,25\text{ M}$, $[A_{не}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{ M}$.

* Авторы выражают благодарность академику А.А. Аветисян и доценту Г.Г. Токмаджян за любезное предоставление синтезированного ими лактона.

Анализ полученных кинетических данных показывает:

- В присутствии этанола скорость распада H_2O_2 с выделением O_2 уменьшается. Это обусловлено тем, что $EtOH$ с большой скоростью реагирует со свободными радикалами HO^\bullet и HO_2^\bullet , но выделение O_2 не прекращается. Даже при увеличении $[EtOH]_0$ от 0,25 до 0,75 M O_2 выделяется с одной и той же скоростью (кр. 2). Этот вопрос детально обсужден в [13, 18], где однозначно показано, что реакция $H_2O_2 + HO_2^-$ протекает параллельно по двум механизмам – нерадикальному (преимущественно) и радикальному.

- При добавлении лактона W_p несколько увеличивается (кр. 3), что продолжается при увеличении $[A_{не}]_0$ от $1 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-2} M$. В присутствии RNO^\bullet W_p еще увеличивается (кр. 4). Механизм влияния RNO^\bullet нами детально обсужден в [9, 14].

Из рисунка следует, что лактон оказывает положительное действие на W_p реакции, протекающей по нерадикальному механизму. Это обусловлено тем, что благодаря наличию сильно выраженного мезомерного эффекта фрагмент $H_3C-C(=O)-C(=O)-C \equiv N$ в молекуле цианлактона сильно поляризован.

В результате взаимодействия полярной группы $\overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{N}$ с H_2O_2 послед-

ний активизируется $\overset{\delta+}{C} : \overset{\delta-}{OH}$ и облегчается реакция с анионом HO_2^- ,
 $\begin{array}{c} | \\ \overset{\delta+}{C} : \overset{\delta-}{OH} \\ ||| \\ \overset{\delta-}{N} \end{array} \overset{\delta+}{OH}$

протекающая по нерадикальному механизму: $\begin{bmatrix} HO : OH \\ -O : OH \end{bmatrix} \rightarrow H_2O + O_2 + HO^-$.

2. *Опыты, проведенные в присутствии ПАВ.* Чтобы обеспечить растворение цианлактона в воде, нами использовались водорастворимые ПАВ, образующие прямые мицеллы: катионное – хлорид додецилтриметиламмония $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ (ДТАХ), и анионное – додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)3Cl^-$ (ДДС).

Опыты проводились сначала в присутствии различных начальных концентраций ДДС и ДТАХ и в отсутствие $A_{не}$, затем в его присутствии. Для обоих случаев строились зависимости W_p от $[ПАВ]_0$ (рис. 2, 3). Все кривые проходят через минимум при $[ПАВ]_0 \cong KKM$. Такая закономерность в отсутствие $A_{не}$ нами была ранее установлена и детально обсуждена в [19].

Суть в следующем. ПАВ при концентрациях $< KKM$ действует как обычное органическое соединение, легко реагирующее со свободными радикалами, в частности с HO^\bullet и HO_2^\bullet . Таким путем ПАВ замедляет ту реакцию, которая протекает по радикальному механизму. Однако, при $[ПАВ]_0 > KKM$ в системе образуются мицеллы, новые зоны, где общая реакция протекает с большей скоростью.

В присутствии $A_{не}$ (независимо от природы ПАВ) кинетическая картина в общем виде сохраняется, но наблюдается некоторое изменение.

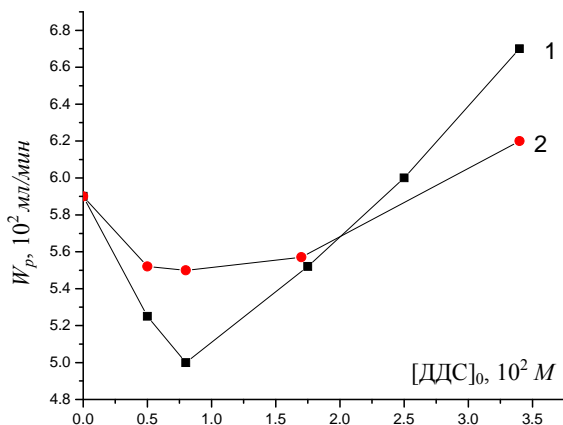


Рис. 2. Зависимость W_p от $[\text{ДДС}]_0$ в отсутствие лактона (1); при $[A_{не}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (2).

на в общем виде сохраняется, но наблюдается некоторое изменение.

В обоих случаях при $[\text{ПАВ}]_0 < \text{ККМ}$ в присутствии $A_{не}$ W_p уменьшается (лактон тоже может реагировать с радикалами HO^\bullet и HOO^\bullet), но оказывается большей, чем W_p , определенная в отсутствие $A_{не}$. Это подтверждает, что лактон положительно действует на нерадикальный механизм реакции. Однако, при $[\text{ПАВ}]_0 > \text{ККМ}$ в системе образуются

мицеллы и реакция протекает в них с большей скоростью, как и ожидалось. Но с увеличением концентрации мицелл наблюдается уменьшение W_p по сравнению с таковой в отсутствие $A_{не}$.

Для объяснения этого явления нами предлагается следующая гипотеза. Реакция протекает в слое Штерна мицелл, где находится часть молекул реагентов. Этот слой покрыт заряженными головками молекул ПАВ, принявших участие в образовании мицелл. Когда увеличивается концентрация мицелл, увеличивается вероятность взаимодействия молекул $A_{не}$ с полярными головками молекул ПАВ, что приводит к снижению вероятности активации HOO^- , а также HOON :

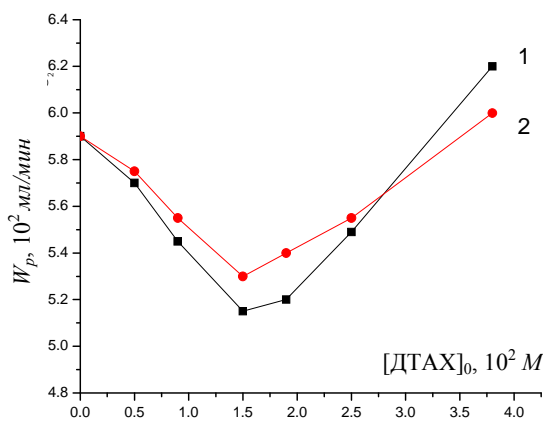
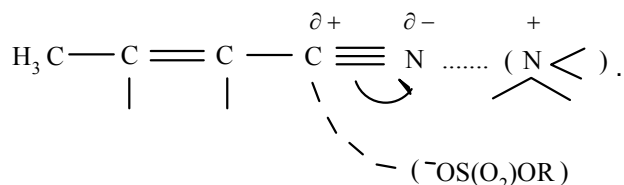


Рис. 3. Зависимость W_p от $[\text{ДТАХ}]_0$ в отсутствие лактона (1); при $[A_{не}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (2).



Естественно, это должно привести к некоторому уменьшению W_p .

ЛИТЕРАТУРА

1. Скурлатов Ю.И. Успехи химии, 1991, т. 60, № 3, с. 575–580.
2. Vincent A. M., Russel I.N., Low Ph., Feidman O.U. Endocrine Reviews, 2004, v. 25, p. 1–32.
3. Beylerian N.M., Guevorkian M.G., Yavrian S.Sh. J. Surface Sci. and Tech., 1995, v. 11, № 1–4, p. 9–20.
4. Beltran F.V., Gonzalez M., Acedo B., Taramillo J. Chemosphere, 1996, v. 32, p. 2873–2885.
5. Bareli R.D., Gray K.A., Anclers K. Water Research, 1995, v. 29, p. 1243–1248.
6. Ych C.K., Novak J.T. Water Environment Research, 1995, v. 467, p. 828–834.
7. Boyer B., Hambartzoumian A.J., Roque J.-P., Beylerian N.M. Tetrahedron, 2000, v. 56, p. 303–307.
8. Долгоплюк Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов (гл. 8). М.: Наука, 1972.
9. Асатуриян М.З. Кинетика и механизм реакции $H_2O_2 + HOO^*$ в водных растворах и мицеллярных системах: Автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Ер., 2009.
10. Бейлерян Н.М., Асатуриян М.З. Ученые записки ЕГУ, 2007, № 1, с. 83–91.
11. Аветисян А.А., Дангян М.Т. Успехи химии, 1977, вып. 66, №7, с. 1250–1276.
12. Аветисян А.А., Токмагжян Г.Г. Хим. ж. Армении, 1993, т. 46, № 3–4, с. 219–236; 2007, т. 60, № 4, с. 698–712.
13. Beylerian N.M., Asaturyan M.Z. Oxid. Commun., 2004, v. 27, № 2, p. 263–274.
14. Beylerian N.M., Asaturyan M.Z., Saroukhanian E.R. Oxid. Commun., 2006, v. 29, № 4, p. 817–827.
15. Бейлерян Н.М., Асатуриян М.З. Ученые записки ЕГУ, 2006, № 1, с. 68–73.
16. Казарян П.А., Галоян Г.М., Аветисян А.А., Казарян А.П., Мурадян Р.Е. Вестник МАНЭБ, 2006, т. 11, № 8, с. 261–264.
17. Бейлерян Н.М., Арутюнян Р.С., Аветисян А.А., Мартиросян Г.Т. АС СССР, 1987, № 1371010.
18. Асатуриян М.З. Инф. технологии и управление, 2004, вып. 1, с. 152–158.
19. Бейлерян Н.М., Асатуриян М.З. Ученые записки ЕГУ, 2005, № 1, с. 58–65.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Զ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՑԻԱՆԼԱԿՏՈՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ $H_2O_2 + HOO^-$
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ
ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ամփոփում

Գազաչափական եղանակով 303 K-ում ուսումնասիրված է 2-ցիանո-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բութեն-4-օլիդի ազդեցությունը $H_2O_2 + HOO^-$ ռեակցիայի արագության վրա: Քանի որ տվյալ ցիանլակտոնը յուղալուծելի է, ապա օգտագործված են այդ նյութի ջրաէթանոլային լուծույթներ, ինչպես նաև $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ -ի և $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)Cl^-$ -ի ՄԱՆ-երով ստացված միցելային համակարգեր:

Ցույց է տրված, որ եթե առանձին վերցրած էթանոլը նվազեցնում է նշված ռեակցիայի արագությունը, ապա լակտոնի ներկայությամբ այն մեծանում է: Քննարկված է լակտոնի ազդեցության մեխանիզմը:

Միջելային համակարգերում լակտոնի ազդեցությունը նման է ՄԱՆ-ի մոլեկուլների ունեցած ազդեցությանը՝ այն տարբերությամբ, որ միջելների կոնցենտրացիայի մեծացման հետ դիտված դրական ազդեցությունը նվազում է: Աշխատանքում մանրամասն քննարկված են հաստատված օրինաչափությունները:

N. M. BEYLERIAN, M. Z. ASATURYAN, P. G. MINASYAN

THE ACTION OF UNSATURATED CYANOLACTON ON $H_2O_2 + HOO^-$
REACTION RATE IN ABSENCE AND PRESENCE OF MICELLES

Summary

Using gasometric method at 303 K the action of 2-cyano-3,4,4-trimethyl -2-butene-4-olid unsaturated lacton on the $H_2O_2 + HOO^-$ reaction rate has been studied . Taking into consideration the fact that the mentioned lacton is oilsoluble its water-ethanol solutions, as well micellar systems obtained making use two kinds of surfactants: $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ and $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)Cl^-$.

It has been established that in lacton absence:

- EtOH decreases the reaction rate (R), but in presence of lacton there is some increase in R value. This phenomenon is discussed in detail.
- In micellar systems the lacton action is similar. There is one difference. After some increase in micelles concentration the reaction rate in lacton presence becomes lower than the R value, determined in lacton absence. This regularity is also discussed in detail, as well as the RNO^\bullet action.