

Химия

УДК 531.1 + 547.554 + 661.185 + 661.312

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. З. АСАТУРЯН

КИНЕТИКА РАСПАДА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ  
 В ПРИСУТСТВИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, ДОДЕЦИЛТРИ-  
 МЕТИЛАММОНИЯ БРОМИДА И ИХ СМЕСЕЙ

Изучено влияние додецилсульфата натрия, додецилтриметиламмония бромиды и их смесей на кинетику реакции пероксида водорода с пергидрооксиданионом. Установлено, что в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и в интервале температур 298–308K зависимость скорости  $W_p$  реакции  $H_2O_2 + HOO^-$  от  $[ПАВ]_0$  изображается кривой, проходящей через минимум.  $W_p$  минимальна при  $[ПАВ]_0 = ККМ$  (критическая концентрация мицеллообразования). Показано, что данная реакция протекает параллельно по двум механизмам: нерадикальному (основной путь) и радикальному (в малой степени). При  $[ПАВ]_0 < ККМ$  ПАВ подавляет второй путь. При  $[ПАВ]_0 > ККМ$  образуются мицеллы, являющиеся новой зоной реакции. При проведении реакции в смесях катионное ПАВ+анионное установлена зависимость  $W_p$  от коллоидно-химических свойств среды. Более благоприятна зона, где имеются везикулы, в частности обращенные мицеллы.

Все процессы, которые протекают в живой природе, отличаются тем, что они осуществляются при очень мягких условиях – в водной среде – с удивительной избирательностью и большой скоростью практически без отходов. Это обусловлено тем, что они протекают в идеально молекулярной

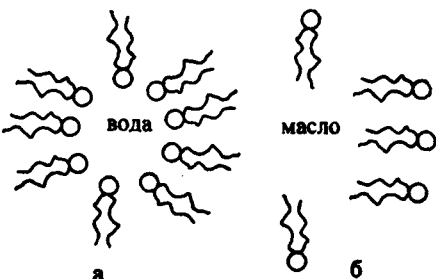


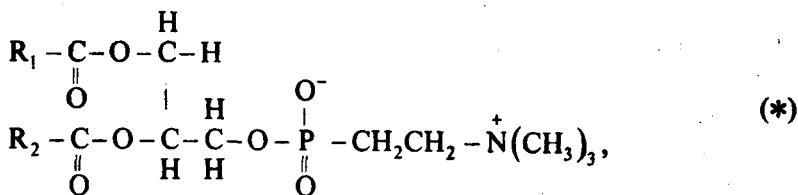
Рис. 1.

самоорганизованной среде – в биологических клетках, которые покрыты мембранами, и их структура напоминает мицеллы, образованные поверхностно-активными веществами (ПАВ), обладающие двумя «хвостами» и одной полярной «головкой» (см. рис. 1). Эти молекулы образуют агрегаты – бислои (липосомы), которые состоят из совместно сосуществующих обращенных (а) и прямых (б)

мицелл, в частности в виде везикул. С учетом того факта, что среда играет существенную, в ряде случаев и определяющую роль в жидкофазных реакциях, подбор подходящей среды

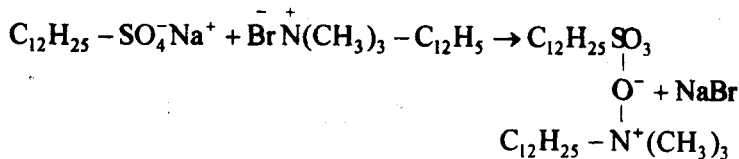
для проведения в ней реакции с оптимальными условиями является актуальной задачей [1].

Структуру, представленную на рис. 1, можно получать с использованием ПАВ природного происхождения, например, фосфатидилхолина (лецитина):



где  $\text{R}_1\text{COO}$  и  $\text{R}_2\text{COO}$  – остатки жирных кислот.

Естественно полагать, что ПАВ типа а (рис. 1) можно синтезировать реакцией катионного ПАВ с анионным, а именно:



Такие соли малорастворимы в воде. Этот тип соединений ныне называется «катионно-анионным ПАВ» [2].

Первое сообщение о синтезе соединения на базе амфифильных молекул относится к 1943 г. [3]. Однако оно очень долгое время оставалось без нужного внимания из-за его малой растворимости в воде. Начиная с 1979 г., интерес к таким ПАВ возобновился [4], а после 1980 г. появилось много работ, посвященных изучению их поверхностных свойств [2]. В течение последнего десятилетия значительно возросло число публикаций, касающихся синтеза и изучения свойств катионно-анионных ПАВ [5–12]. В частности в работе [5] показана возможность получения везикул при взаимодействии катионных ПАВ с анионными. Такие структуры используются также для получения наноразмерных соединений [6].

Из этого очень краткого обзора следует, что в принципе тройные системы – вода+одно катионное ПАВ+одно анионное ПАВ – могут быть своеобразными средами для проведения в них различных химических реакций.

Харрингтоном и Калером [13] изучены такие системы, в частности система вода+ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (ДДС)+ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (ДТАБ) методом треугольника Гиббса (см. рис. 2). Ими показано образование пяти основных зон с различными каллоидно-химическими свойствами в зависимости от соотношений начальных концентраций трех компонент.

Нами использованы именно эти зоны как реакционные среды для проведения в них реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$ . Выбор этой реакции в качестве объекта исследования не случаен.

В работах [14, 15] впервые показано, что маслорастворимые ненасыщенные кетоны можно эпоксидировать в воде пергидроксидным анионом  $\text{HOO}^-$ , полученным реакцией  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}^-$ , содержащей

малые количества ДТАБ. Этот новый способ авторами был назван «обращенным межфазным катализом». В последнее время появилось большое количество работ, посвященных применению этой системы как эпоксилирующего агента в различных условиях, включая гетерогенные (твёрдо/жидкие) системы [16–24].

Однако ни в одной из проведенных работ детально не обсужден механизм реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$ , более того, не рассмотрен механизм влияния ПАВ.

Настоящее сообщение посвящено изложению данных, полученных нами при изучении кинетики реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$  в средах, отличающихся своими коллоидно-химическими свойствами, с целью выявить влияние последних на механизм распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Согласно [25, 26], в отсутствие ПАВ данная реакция протекает параллельно по двум механизмам: нерадикальному (ион-молекулярному) – основной путь, и радикальному – второй путь (в меньшей степени):

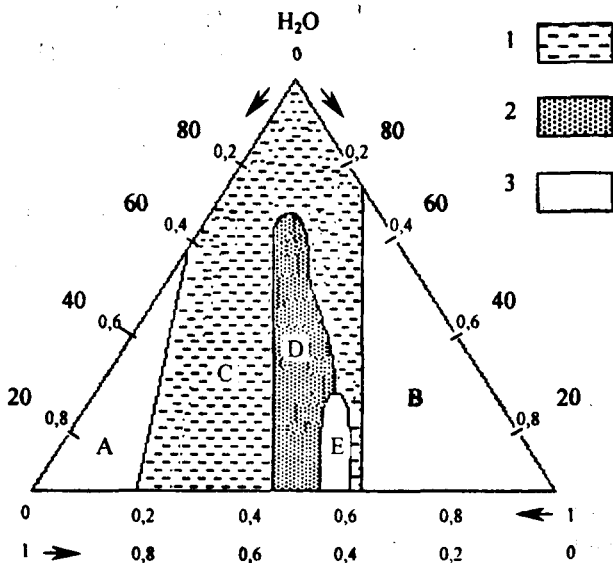
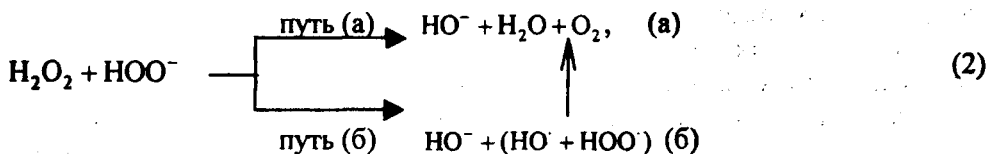
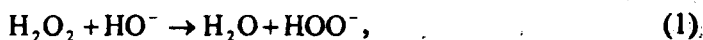


Рис. 2. Диаграмма трехкомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O} + \text{ДДС} + \text{ДТАБ}$ : 1 – изотропная жидкость+осадок (С), 2 – везикулы+осадок (D), 3 – везикулы+многофазная система (Е), мицеллы+продукт (А, В).



В литературе нет данных, касающихся влияния ПАВ на кинетику и механизм этой реакции.

Скорость реакции  $W_p$  (мл/мин) определялась газометрически по объему выделяющегося кислорода ( $v_{\text{O}_2}$ ) (см. реакции (2) а, б), точность определения  $v_{\text{O}_2}$  составляет  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  мл. Температура поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Зависимость  $W_p$  от температуры изучалась в интервале 298–308К. Начальные концентрации реагентов оставались постоянными:  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}]_0 = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{HOO}^-]_0 = 0,5 \text{ M}$ , общий объем

реактора равен 4,0 мл. Использована бидистиллированная вода. NaOH был марки х. ч. ДДС и ДТАБ производства фирмы Aldrich использовались без дополнительной очистки, исходный  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 30%-ый водный раствор. Его концентрация определялась перманганатометрическим методом.

Согласно [27],  $\text{ККМ}_{\text{ДДС}} = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  и  $\text{ККМ}_{\text{ДТАБ}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  при 298 K.

Концентрационный интервал ПАВ в реакторе подобран на основании рис. 2 с учетом того обстоятельства, что критические концентрации мицеллообразования (ККМ) обоих ПАВ одновременно включались в изученный интервал.

### Результаты и их обсуждение.

1. Изучение функций  $W_p = f([\text{ПАВ}]_0)$  при разных температурах в присутствии ДДС и ДТАБ в отдельности.

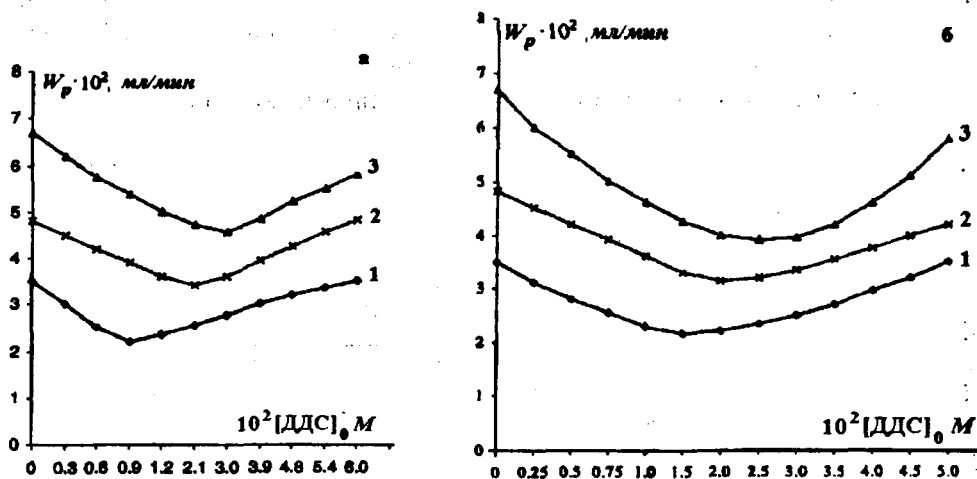


Рис. 3. Зависимости  $W_p$  от начальных концентраций ДДС (а) и ДТАБ (б). 1 – 298 K; 2 – 303 K; 3 – 308 K.

Из рис. 3 следует, что:

1) независимо от природы ПАВ и температуры опыта функция  $W_p = f([\text{ПАВ}]_0)$  изображается кривой, проходящей через минимум, причем минимуму соответствует ККМ данного ПАВ (напр., при 298 K);

2) с повышением температуры минимумы перемещаются в сторону больших  $[\text{ПАВ}]_0$ . По нашему мнению, это обусловлено увеличением растворимости ПАВ в воде с повышением температуры, что приводит к увеличению их ККМ.

Установленная зависимость объясняется следующим образом. До ККМ молекула ПАВ участвует в реакции как акцептор свободных радикалов  $\text{HO}$  и  $\text{HOO}$ , которые образуются промежуточно, согласно реакции (2) б. Уменьшение скорости этой реакции приводит к уменьшению общей скорости выделения  $\text{O}_2$ . Этот вывод обосновывается недавно установленным фактом одним из авторов [28] о том, что вообще ПАВ, в частности ДДС и ДТАБ, легко реагируют с  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  по радикально-цепному механизму.

При  $[\text{ПАВ}]_0 > \text{ККМ}$  в системе образуются мицеллы. Т.о. образуется новая зона, известная как «слой Штерна», которая играет существенную роль при мицеллярном катализе. По всей вероятности  $W_p$  больше в этой зоне.

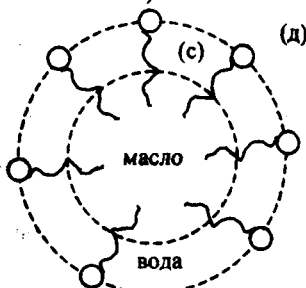


Рис. 4.

На рис. 4 изображена мицелла, где (с) – слой Штерна, а (д) – заряженная головка полярной части молекулы ПАВ (в случае ДДС это  $\text{SO}_4^-$ , а ДТАБ –  $\text{RNMe}_3^+$ ).

II. Изучение кинетики реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOOC}^-$  в смесях ДДС+ДТАБ. Согласно данным работы [13], в зоне А (рис. 2) имеются мицеллы ДТАБ+результат реакции ДТАБ+ДДС (продукт, П), в зоне В – мицеллы ДДС+П, в зоне С – изотропная жидкость+П в виде осадка, в зоне Д – везикулы+осадок и в зоне Е – везикулы+неполностью расшифрованные агрегаты.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние коллоидно-химических свойств среды на  $W_p$  реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOOC}^-$  при разных температурах и концентрациях ПАВ в реакторе

Т, К	Зона	$[\text{ДТАБ}]_0 \cdot 10^2, \text{M}$	$[\text{ДДС}]_0 \cdot 10^2, \text{M}$	$[\text{ДТАБ}]_0/[\text{ДДС}]_0$	$W_p \cdot 10^2, \text{мл/мин}$
298	А	11,5	0,4	29,0	2,4
	С	1,4	1,4	1,0	2,2
	В	0,6	3,75	0,16	2,2
	Д	3,75	9,4	0,7	3,5
	Е	5,0	9,5	0,5	3,9
303	А	11,5	0,4	29,0	3,7
	С	1,4	1,4	1,0	3,7
	В	0,6	3,75	0,16	3,8
	Д	3,75	9,4	0,7	5,6
	Е	5,0	9,5	0,5	6,0
308	А	11,5	0,4	29,0	5,0
	С	1,4	1,4	1,0	4,6
	В	0,6	3,75	0,16	4,2
	Д	3,75	9,4	0,7	9,8
	Е	5,0	9,5	0,5	10,8

Тот факт, что в зонах А и В П не находится в виде осадка, говорит о том, что он включен в мицеллы благодаря гидрофобным взаимодействиям между алкильными «хвостами» (рис. 5).

В результате, с одной стороны увеличивается объем мицеллы, что приводит к уменьшению плотности поверхностного заряда, чему способствуют также электростатические взаимодействия «головок» молекул отдельных ПАВ с «головкой» П, с другой – в некоторой степени меняется природа слоя Штерна (с). По всей вероятности, оба эти фактора неблагоприятны для реакции по сравнению с чистыми мицеллами.

В зоне С П в осадке. По-видимому, часть реагентов ( $H_2O_2$  и  $HOO^-$ ) адсорбируется на поверхности П, что приводит к уменьшению их реальной концентрации, следовательно, и к уменьшению  $W_p$ .

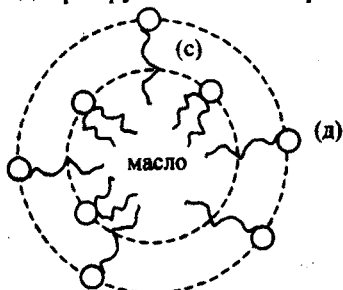
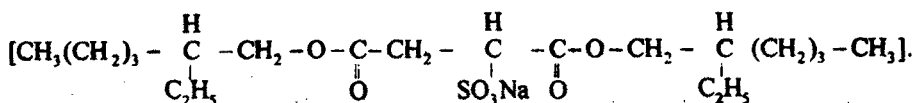


Рис. 5.

Независимо от температуры опыта более благоприятными оказались зоны, содержащие везикулы. В отличие от прямых мицелл, которые образуют водорастворимые ДДС и ДТАБ в воде, в везикулах одновременно сосуществуют прямые и обращенные мицеллы (см. рис. 1). Свойства воды, имеющейся внутри обращенных мицелл, отличаются от ее свойств в массе.

Естественно полагать, что эта вода тоже может быть зоной для водорастворенных реагентов, таких, как  $H_2O_2$  и  $HOO^-$ . Следует отметить, что заряженные «головки» ПАВ обращены к центру мицелл, где есть вода. В такой среде  $W_p$  больше. Это объяснение – общее для зон Д и Е.

Для того чтобы проверить правдоподобность этой гипотезы,  $W_p$  реакции определялась в обращенных мицеллах, полученных смешиванием водного раствора реагентов с циклогексиловым раствором маслорастворенного аэрозоля АОТ:



Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

$$T=298K, [H_2O_2]_0 = [HOO^-]_0 = 0,5M$$

$[AOT]_0 \cdot 10^2, M$	0	1,5	3,0
$W_p \cdot 10^2, \text{мл/мин}$	3,3	6,0	7,0

Отсюда следует, что в действительности обращенные мицеллы являются лучшей зоной для реакции  $H_2O_2 + HOO^-$ , чем прямые, т.к. в этом случае  $W_p$  почти в 2 раза больше.

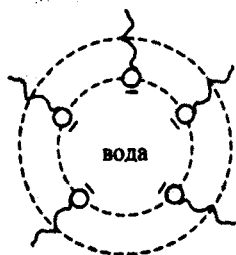


Рис. 6. Мицелла АОТ.

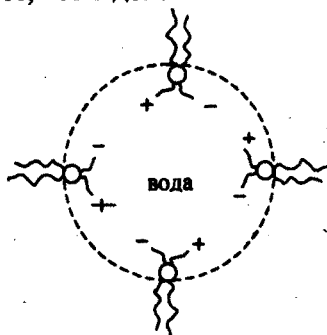


Рис.7. Мицелла лецитина.

Кроме действия «природы» воды, в обращенных мицеллах АОТ следует учесть еще и возможное действие отрицательно заряженных головок  $SO_3^-$  (см. рис.

б). Это объяснение в большей степени подтверждается на основании результатов, полученных при замене АОТ маслорастворимым лецитином – ПАВ

цвиттерсионного типа (см. формулу (\*)), тоже образующим «обращенные мицеллы» (см. рис. 7). Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

$$T=303\text{K}, [H_2O_2]_0 = [HOO^-]_0 = 0,5\text{M}$$

$[\text{лецитин}]_0 \cdot 10^2, \text{ M в циклогексане}$	0	0,8	1,5	2,2
$W_p \cdot 10^2, \text{ мл/мин}$	5,0	8,6	11,6	13,0

На основании результатов, приведенных в табл. 1–3, можно легко убедиться в том, что мицеллы вообще, а обращенные в частности, являются более эффективными средами для реакции  $H_2O_2 + HOO^-$ , чем вода. По всей вероятности, в таких средах значительно увеличивается скорость ион-молекулярного пути согласно реакции (2) а.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 30.06.2004

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г., Симонян Г.С. Тезисы докл. Юбилейной научной конф.: Новые проблемы химической физики. Ер., 2002, с. 40.
2. Goralzyk D.J. – J. Coll. Interface Sci., 1980, v. 77, p. 68.
3. Scott A.B., Tortal H.V., Lingfelter E.C. – J. Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 692–698.
4. Tajima K., Nakamura A., Tsutsui T. – Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, № 7, p. 2060.
5. Yatilla M.T., Herrington K.L., Brasher L.L., Kaler E.W. – J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 5774.
6. Yacob I.I., Nuneso A.C., Bose A. – J. Coll. Interface Sci., 1995, v. 171, p. 73.
7. Nilsson S., Goldraich M., Lindeman B., Talmon Y. – Langmuir, 2000, v. 16, p. 6625.
8. Harison P. – Langmuir, 2001, v. 17, p. 4167.
9. Jian-bin Hung, Ying Zhu, Bu-yao Zhu, Run Kai Li, Hong-lan Fu – J. Coll. Interface Sci., 2001, v. 236, p. 201.
10. Simonici B., Kert H. – Dyes and Pigments, 2002, v. 54, p. 221.
11. Jansuk B., Dziennicka A., Wojcik W. – A. Phys. Chem. Eng. Aspects, 2003, v. 220, p. 61.
12. Varade D., Modi L., Ankleshwaria H., Bahadur P. – Physical Chem., 2003, v. 40, № 1, p. 46.
13. Harrington K.L., Kaler E.W. – J. Phys. Chem., 1993, v. 97, p. 13792.
14. Royer B., Hambaradzoumian A., Roque J.P., Beylerian N. – Tetrahedron, 1999, v. 56, p. 6147.
15. Royer B., Hambaradzoumian A., Roque J.P., Beylerian N. – Tetrahedron, 2000, v. 57, p. 303.
16. Jokela P., Johnson B., Khan A. – J. Phys. Chem., 1987, v. 91, p. 3291.
17. Talmon Y., Evans D.F., Ninham B.W. – Science, 1983, v. 221, p. 1047.
18. Jamaguchi K., Lohsuke H., Mizugahi T., Kohii – J. Org. Chem., 2000, v. 65, № 21, p. 6897.
19. Levai A., Potonay T., Izekeli A., Waldemar A., Jeko J. – J. Heterocycl. Chem., 2000, v. 37, № 5, p. 1068.
20. Berkenel A., Andrea M. – Tetrahedron Letters, 2001, v. 12, p. 2293.
21. Gerd-Jan ten Brink, Fernandez C., M. van Vilet, Arends I.W., Sheldon A. – J. Chem. soc., Perkin Trans I, 2001, p. 224.
22. Gao Huanyin, Wenki Lu, Chen Qingling – Chinese J. of Catalysis, 2002, v. 23, № 1, p. 1.
23. Agrawai G.L., Singh J.V. – Chem. Commun., 2002, v. 25, № 1, p. 82.
24. Van der Gerrend – Inorg. Chem., 2002, v. 41, № 26, p. 7042.
25. Beylerian N., Asaturyan M. – Oxrd. Commun., 2004, v. 27, № 2, p. 263.
26. Бейлерян Н.М., Сарухян Э.Р., Асатурян М.З. – Физико-химия полимеров: Сб. статей. Тверь, 2003, № 9, с. 69.

27. Поверхностно-активные вещества. Справочник под ред. Абрамзона А.А. Ленинград: Химия, 1979.
28. Beylerian N., Harutyunyan R., Vardanyan L., Grigoryan J. – J. Surface Sci. Tech., 2001, v. 17, № 1-2, p. 117.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Մ. Զ. ԱՍԱՏՄՐԻԱՆ

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԴՈՂԵՑԻԼՍՈՒԼՖԱՏԻ,  
ԴՈՂԵՑԻԼՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴԻ ԵՎ ԴՐԱՆՑ  
ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՋՐԱԾԵԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ  
ՔԱՅՔԱՅՍԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

### Ամփոփում

Ցույց է տրված, որ 298–308K ջերմաստիճանային տիրույթում կատիոնային և անիոնային մակերևութային ակտիվ նյութերի (ՄԱՆ) ներկայությամբ  $H_2O_2 + HOO^-$  ռեակցիայի արագության ( $W_p$ ) կախումը  $[ՄԱՆ]_0$ -ից արտահայտվում է մինիմումով անցնող կորով:  $W_p$ -ի արժեքը նվազագույն է, երբ  $[ՄԱՆ]_0 = ՄԿԿ$  (միցելագոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիա): Երբ  $[ՄԱՆ]_0 > ՄԿԿ$ , համակարգում միցելներ են գոյանում, որոնք առավել նպաստավոր միջավայր են հանդիսանում տվյալ ռեակցիայի համար:

Այդ երկու տիպի ՄԱՆ-երի խառնուրդում՝ կախված դրանց էլային կոնցենտրացիաների հարաբերությունից, տարբեր կոլոիդա-քիմիական հատկություններով համակարգեր են ստացվում: Ցույց է տրված, որ  $W_p$ -ը կախված է այդ հատկություններից: Շրջված միցելները ավելի նպաստավոր միջավայր են, քան ուղիղները:

N. M. BEYLERIAN, M. Z. ASATURYAN

### KINETICS OF HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION IN PRESENCE OF SODIUM DODECYLSULPHATE, DODECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AND THEIR MIXTURES

#### Summary

It has been established that in the temperature range 298–308K in presence of cationic and anionic surfactants the rate of the reaction ( $R_r$ )  $H_2O_2 + HOO^-$  depends on the  $[S]_0$  by bell-shape curve.  $R_r$  has minimum value at  $[S]_0 = ccm$ . At  $[S]_0 > ccm$  in the system micelles are formed which are more favorable medium for the reaction. Depending on the ratio of both  $S$  initial concentrations their mixtures show different colloid-chemical properties. It is shown that  $R_r$  depends on them. The inverse w/oil micelles are more favorable medium for the studied reaction than the oil/w type direct micelles.