

Химия

УДК 531+547, 554, 661.185, 661.312

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. З. АСАТУРЯН

### ВЛИЯНИЕ ВИТАМИНА С НА СКОРОСТЬ РАСПАДА $H_2O_2$ , КАТАЛИЗИРОВАННОГО Fe (II)

Газометрическим методом изучено влияние витамина С на скорость распада  $H_2O_2$ , катализируемого катионами Fe (II) при  $T=298\text{ K}$ . Установлено, что при условии  $n=[H_2O_2]_0/[Fe(II)]_0 \gg 1$  начальная скорость образования кислорода  $W_{O_2}^0$  не зависит от кислотности среды в интервале 2,0–4,0 и уменьшается при  $pH > 4$ .  $W_{O_2}^0$  описывается уравнением  $W_{O_2}^0 = \frac{k[H_2O_2]_0[Fe(II)]_0}{a + [H_2O_2]_0}$ .

В присутствии витамина С с концентрацией  $1,25 \cdot 10^{-3}\text{ M}$   $W_{O_2}^0$  в 3 раза уменьшается. При добавлении иминоксильного стабильного свободного радикала ( $RNO^*$ )  $W_{O_2}^0$  несколько увеличивается. Описанные закономерности и явления можно объяснить, полагая, что реакция  $H_2O_2 + Fe(II)$  протекает параллельно по двум механизмам: радикальному и нерадикальному.

**Введение.** Примерно в течение двух столетий не уменьшается интерес исследователей к  $H_2O_2$ . Об этом говорит тот факт, что в Интернете имеются больше 10 000 публикаций, касающихся химии  $H_2O_2$ . Это не случайно, т.к. он играет важную роль в живом организме, окружающей среде, природных водах и почвах, в химической промышленности, синтезе органических соединений и т.д.

В обзоре [1] авторы рассматривают зависимость появления у человека некоторых болезней, в частности диабета, из-за так называемого окислительного стресса. Этот стресс является результатом отрицательного действия свободных радикалов  $HO^*$  и  $O_2^*$ , которые образуются в организме в результате распада  $H_2O_2$ . Авторы приходят к заключению, что для предотвращения невропатического патогенеза было бы эффективно применять антиокислительную терапию.

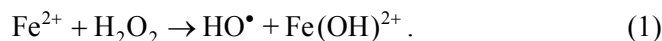
Исследования, проведенные в течение последних 20 лет, показали, что  $H_2O_2$  является неотделимым компонентом природных водных бассейнов.

Его средняя концентрация  $\approx 1 \cdot 10^{-6} M$ .  $H_2O_2$  играет важную роль как в процессах самоочищения вод (предопределяет их качество), так и в фотохимических процессах, протекающих в атмосфере [3].

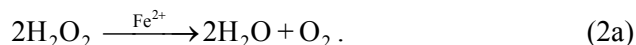
В настоящее время сочетание  $H_2O_2$  с УФ-облучением применяется для очистки водных бассейнов [4] и обесцвечивания промышленных вод и красителей [5].

Система  $H_2O_2 + Fe(II)$  (реактив Фентона) имеет широкое применение в органическом синтезе [6].

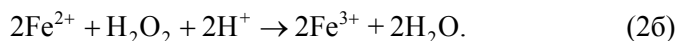
Механизм распада  $H_2O_2$ , в частности в присутствии катионов с переменной степенью окисления, по сей день является предметом обсуждения. Он обстоятельно рассмотрен в монографиях [7–10]. В основе обсуждений главным образом находится радикально-цепной механизм, предложенный в 1932–1934 годах Хаббером и Вейсом, инициируемый следующим общепринятым актом:



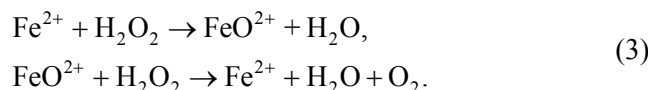
Однако механизм каталитического распада  $H_2O_2$  во многом зависит от отношения  $n = [H_2O_2]_0 / [Fe(II)]_0$ . Если  $n \gg 1$ , то превалирует радикально-цепной механизм, а суммарная реакция выражается уравнением



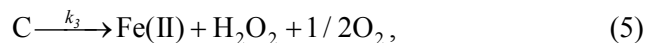
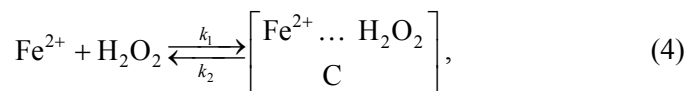
Если  $n < 1$ , то  $H_2O_2$  восстанавливается без выделения  $O_2$ :



В [11] тоже обсуждается механизм этой реакции с учетом еще и механизма, предложенного в 1932 г. Брейем и Гориным. Он в корне отличается от механизма Хабера–Вейса:



В работе [12] описана кинетика этой же реакции при pH 3,5 и  $T=295,5K$ . Учитывая факт образования комплекса  $H_2O_2 \cdot Fe(II)$ , авторы предлагают следующую реакцию в качестве первичного акта радикально-цепного распада  $H_2O_2$ :



откуда следует, что

$$W_p = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_3 \frac{[Fe^{2+}][H_2O_2]}{k_m + [H_2O_2]}, \quad \text{где } k_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}. \quad (6)$$

Цель нашей работы – исследовать влияние витамина С на скорость реакции  $H_2O_2 + Fe^{2+}$ . Этот вопрос интересен тем, что, с одной стороны, витамин С является природным антиоксидантом, с другой, – в организме дейст-

вует система  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ . Если витамин С влияет на скорость этой реакции, то каков механизм этого влияния? В работе использованы некоторые данные по витамину С из [13].

**Экспериментальная часть.** Использовался  $\text{H}_2\text{O}_2$  медицинского назначения (~30% водный раствор). Концентрация исходного раствора определялась перманганометрически. Использовалась соль Мора квалификации х.ч., которая хранилась в запаянной стеклянной ампуле.

Чистота витамина С определялась спектрофотометрически на приборе Spесord-50. При рН 3,5 он имеет характерное поглощение при  $\lambda_{\text{max}}=255 \text{ нм}$ . Применялись свежизготовленные растворы витамина С и соли Мора на бидистилляте. рН реакционного раствора определялся рН-метром марки рН-673.

В качестве ингибитора (IhH) радикально-цепных реакций применялся иминоксильный стабильный свободный радикал  $\text{RNO}^{\bullet}$  (2,2',6,6'-тетраметил-4-окси-гиперидин-1-оксил), который избирательно реагирует с радикалом, носящим свободную валентность на атоме углерода [14, 15]. Все опыты ставились в одном и том же стеклянном реакторе.

Скорость реакции определялась газометрически путем измерения объема ( $V$ , мл) выделившегося кислорода – основного продукта реакции. Для этой цели использовалась микропипетка с объемом 1,0 мл со 100 делениями. Объем реагента 4,0 мл.

#### Полученные результаты и их обсуждение.

1. *Определение зависимости скорости реакции от рН среды.* Кислотность изменяли в интервале 2 ÷ 6. Начальные условия:  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Fe(II)}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Полученные кинетические данные представлены на рис. 1, из которого следует, что в интервале рН 2 ÷ 4 скорость реакции практически не зависит от кислотности среды. При рН>4 реакция замедляется, по-видимому при этом происходит гидролиз солей железа, что приводит к образованию малорастворимых гидроксидов.

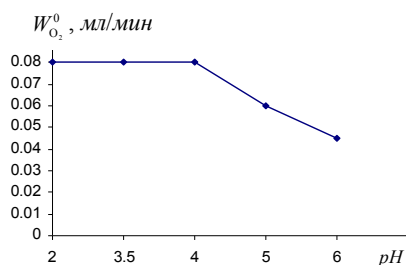


Рис. 1. Зависимость  $W_{\text{O}_2}^0$  от рН среды.

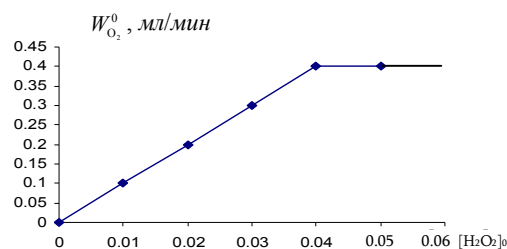


Рис. 2. Зависимость  $W_{\text{O}_2}^0$  от  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ .

2. *Определение зависимости скорости реакции от начальной концентрации  $H_2O_2$ .* Опыты ставились при  $pH_{3,5}=const$  и  $[Fe(II)]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} M$ .  $[H_2O_2]_0$  изменялась в интервале  $(1 \div 6) \cdot 10^{-2} M$ .

Из рисунка 2 следует, что

$$W_{O_2}^0 \sim \frac{[H_2O_2]_0}{a + [H_2O_2]_0}, \quad (7)$$

где  $a$  – эмпирическая константа.

При  $[H_2O_2]_0 \ll a$  реакция первого порядка относительно  $[H_2O_2]_0$ , а при  $[H_2O_2]_0 \gg a$  она становится независимой от  $[H_2O_2]_0$ .

3. *Определение зависимости скорости реакции от начальной концентрации  $Fe(II)$ .*  $[Fe(II)]_0$  варьируется в интервале  $(0,25 \div 1,0) \cdot 10^{-3} M$  при  $pH_{3,5}=const$ ,  $[H_2O_2]_0 = 7 \cdot 10^{-2} M = const$ .

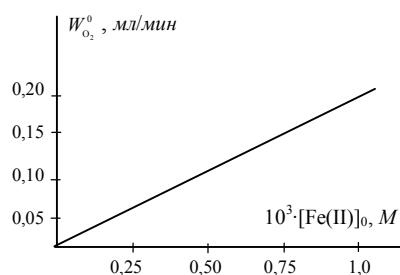


Рис. 3. Зависимость  $W_{O_2}^0$  от  $[Fe(II)]_0$ .

Из рис. 3 следует, что

$$W_{O_2}^0 \sim [Fe(II)]_0. \quad (8)$$

Таким образом, в отсутствие витамина С

$$W_{O_2}^0 = \frac{k[H_2O_2]_0[Fe(II)]_0}{a + [H_2O_2]_0}. \quad (9)$$

Уравнение (9) сходно с уравнением (6), приведенным в [12], где скорость реакции определялась по убыли  $[H_2O_2]$ .

4. *Изучение влияния витамина С на скорость реакции.* Измерения проводились при постоянной исходной концентрации витамина С, равной  $1,25 \cdot 10^{-3} M$ . Опыты проводились в отсутствие  $RNO^{\bullet}$  и при  $[RNO^{\bullet}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} M$ . Полученные данные приведены в таблице.

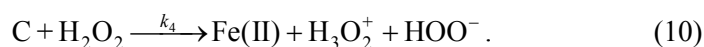
$$[H_2O_2] = 7 \cdot 10^{-2} M, \quad [Fe(II)]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3} M, \quad pH_{3,5}, \quad T = 298 K$$

$10^3 [vit. C]_0, M$	$10^4 [RNO^{\bullet}]_0, M$	$W_{O_2}^0, ml/min$
0	0	0,10
1,25	0	0,033
1,25	1,0	0,040

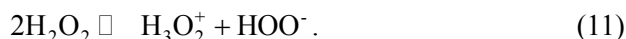
Из данных таблицы следует, что, во-первых, в присутствии витамина С почти в три раза уменьшается скорость распада  $H_2O_2$ , во-вторых, в присутствии  $RNO^{\bullet}$  скорость уменьшается не в 3, а в 2,5 раза. Хотя разница небольшая, но полученные данные достоверны ( $W_{vit. C + RNO^{\bullet}}^0 > W_{vit. C}^0$ ).

Обсудим кинетические данные, полученные в отсутствие витамина С.

Для получения экспериментально установленного выражения для скорости реакции, кроме актов (4) и (5), следует учитывать еще и следующий акт, тоже приводящий к распаду С:



Наличие этого акта обосновано тем, что  $H_2O_2$ , как и любая кислота, может подвергаться автопротолизу:



Принимая, что концентрация  $C$  стремится к стационарному значению, можно писать

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[H_2O_2]_0[Fe^{2+}]_0 - k_2[C] - k_3[C] - k_4[H_2O_2]_0[C] = 0 . \quad (12)$$

Отсюда при  $\frac{d[C]}{dt} = 0$

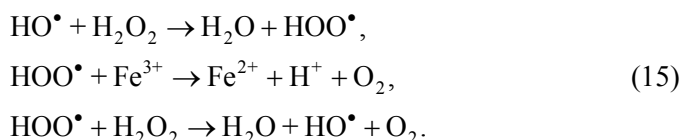
$$[C] = \frac{k_1[H_2O_2]_0[Fe(II)]_0}{(k_2 + k_3) + k_4[H_2O_2]_0} \quad (13)$$

и

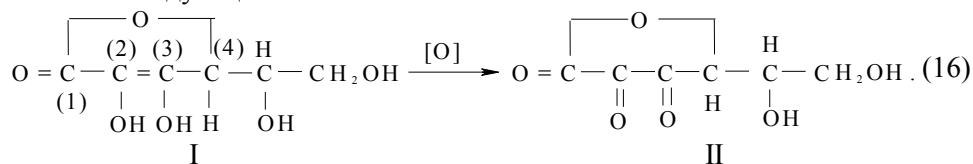
$$W_{O_2}^0 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_3[C] = \frac{k_1 k_3 [H_2O_2]_0 [Fe^{2+}]_0}{(k_2 + k_3) + k_4 [H_2O_2]_0} . \quad (14)$$

Подставляя  $k = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_4}$  и  $a = \frac{k_2 + k_3}{k_4}$ , получим, что (14) идентично (9).

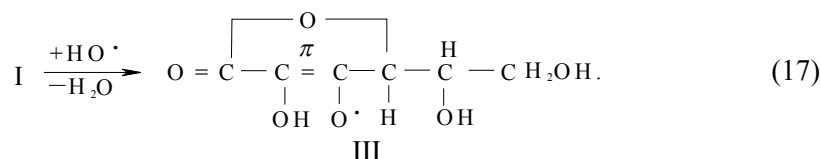
Нет сомнения в том, что реакция  $H_2O_2 + Fe^{2+}$  протекает по радикально-цепному механизму с промежуточным образованием свободных радикалов  $HO^\bullet$  и  $HOO^\bullet$ . Замедляющее влияние витамина С можно объяснить его реакцией с радикалами  $HO^\bullet$ , носителями цепей. Естественно, если цепи обрываются в результате реакции  $HO^\bullet + InH$ , то ингибируется также и выделение  $O_2$ , так как



Известно, что в результате окисления витамина С образуется дегидроаскорбиновая кислота. Окисление протекает последовательно: сначала затрагивается  $OH$  у атома С (3), затем  $OH$  у атома С (2) [13]. Суммарная реакция окисления следующая:



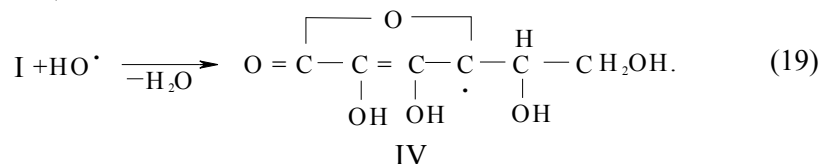
По-видимому, реакция витамина С с радикалами  $HO^\bullet$  протекает следующим образом:



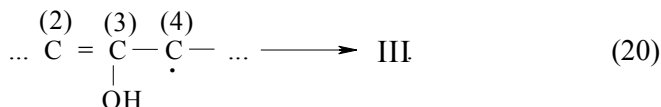
III является пассивным радикалом из-за взаимодействия неспаренного электрона у атома O с  $\pi$ -связью. Поэтому реакция радикала III с радикалами  $HO\cdot$  будет протекать за счет HO-группы у атома C (2):



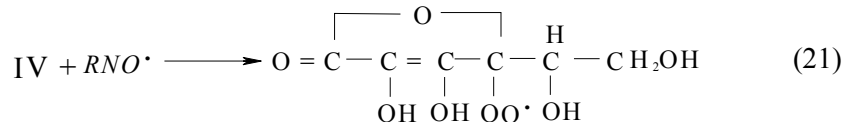
По нашему мнению, нельзя не учитывать возможность протекания следующей реакции:



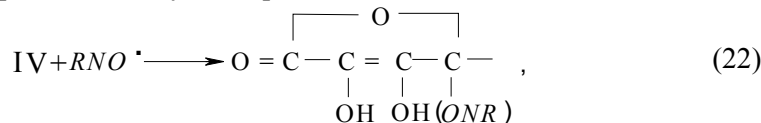
Из IV легко получится III путем образования H-связи между OH у C(3) и C<sup>□</sup>(4):



Как было отмечено, в присутствии  $RNO\cdot$  скорость выделения  $O_2$  чуть больше. Это объясняется следующим образом. Если верно образование IV, то не исключается протекание следующей реакции:



(поглощение некоторого объема выделившегося  $O_2$ ). При наличии IV в системе должна протекать следующая реакция:



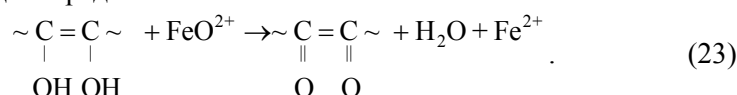
что предотвращает реакцию (21), т.е. израсходование выделившегося  $O_2$ .

Нами экспериментально доказано протекание реакции (22) в растворе с pH 3,5, содержащем  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  ( $\square 10^{-6} M$ ), витамин C и  $RNO\cdot$ . Методом ЭПР установлено израсходование  $RNO\cdot$ .

Константы элементарных реакций  $\text{H}_2\text{O}_2 + \overset{\square}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$ ,  $\text{O}_2 + \overset{\square}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$  и  $\text{RNO}^\square + \overset{\square}{\underset{|}{\text{C}}}$  – известны из литературы. Они использованы нами для сравнения скоростей соответствующих реакций [16].

Заслуживает внимания следующее наблюдение. Если бы реакция  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)}$  протекала исключительно по радикально-цепному механизму, то в присутствии витамина С выделение  $\text{O}_2$  прекратилось бы, однако оно продолжается, хотя и с меньшей скоростью. Даже в присутствии  $\text{RNO}^\bullet$  оно не прекращается. Это указывает на то, что, кроме радикально-цепного механизма, существует еще и нерадикальный механизм выделения  $\text{O}_2$ .

Согласно реакциям (3), предложенным Брейем и Гориным [17], осуществляется двухэлектронный переход от  $\text{Fe(II)}$  к  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием феррил-катиона ( $\text{FeO}_2^{2+}$ ), который окисляет  $\text{H}_2\text{O}_2$  нерадикальным механизмом. Таким образом, не исключается окисление витамина С феррил-катионом без образования свободных радикалов:



Возможность распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  параллельно по двум механизмам (радикальному и нерадикальному) обсуждена нами ранее в работах [16, 18, 19].

#### Выводы.

1. Установлено, что при  $n = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe(II)}]_0 \gg 1$  скорость катализированного катионами  $\text{Fe(II)}$  распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  в интервале  $\text{pH} = 2 \div 4$  не зависит от  $\text{pH}$  среды. При  $\text{pH} > 4$  наблюдается снижение скорости выделения  $\text{O}_2$ , что объясняется гидролизом  $\text{Fe(II)}$ .

2. При  $\text{pH} 3,5$  и  $T = 298 \text{ K}$  скорость реакции подчиняется закону 
$$W_{\text{O}_2}^0 = \frac{k[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{Fe}^{2+}]_0}{a + [\text{H}_2\text{O}_2]_0}$$
.

3. Показано, что в присутствии витамина С скорость выделения  $\text{O}_2$  уменьшается почти в 3 раза. Это объясняется реакцией витамина С с радикалами  $\text{HO}^\bullet$ , которые образуются при реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)}$  и обуславливают образование  $\text{O}_2$ . Фактически витамин С обрывает цепи.

4. На основании того, что при одновременном присутствии витамина С и  $\text{RNO}^\bullet$  полностью не ингибируется образование  $\text{O}_2$ . Высказано предположение, что реакция  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)}$  протекает параллельно по двум механизмам: радикальному и нерадикальному.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Vincent A.M., Russel T.W., Low Ph., Feidman E.L. – Endocrine Reviews, 2004, v. 25, p. 1–32.
2. Скурлатов Ю.И. – Успехи химии, 1991, т. 60, № 3, с. 575.
3. Самуилов В.Д. – Биохимия, 1997, т. 62, № 5, с. 53.
4. Chang P.B., Young Th.M. – Water Research, 2000, v. 34, № 8, p. 2233.
5. Mohey Eddin A., Libra V.A., Niesmann U. – Water Sci and Tech., 2001, v. 44, № 5, p. 295.
6. Шамб У., Сетгерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: ИЛ, 1958.
7. Баксендаль Дж. Каталитическое разложение перекиси водорода в гомогенных водных растворах. В кн.: Катализ. Исследование гомогенных процессов. М.: ИЛ, 1957, с. 96–158.
8. Вейс Дж. Свободнорадикальный механизм в реакциях перекиси водорода. Там же, с. 159–182.
9. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, сс. 73–81, 105–113.
10. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982, с. 142–150.
11. Salem I.A., El-Maazawi M., Zaki A.B. – Inter. J. Chem. Kinetics, 2000, v. 32, p. 643.
12. Tachiev G., Roth T.A., Bowers A.R. – Inter. J. Chem. Kinetics, 2000, v. 32, p. 24.
13. Кологиллова А.И., Глушанов Е.П. Витамины (химия, биохимия и физиологическая роль). Л.: Изд-во ЛГУ, 1976.
14. Хлопьянкина М.С., Бучаченко А.Л., Нейман М.Б., Васильева А.Г. – Кинетика и катализ, 1956, т. 6, с. 397.
15. Ладыгин Б.Я., Сараева Б.Б., Романцев М.Ф. – ВМС, 1999, т. 33, с. 183.
16. Beylerian N.M., Asaturyan M.Z. – Oxid. Commun., 2004, v. 27, № 2, p. 263.
17. Gray W.C., Gorin M.H. – J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 2124.
18. Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Асагуриян М.З. Физикохимия полимеров. Сб. статей. Тверь: Изд-во ТГУ, 2003, вып. 9, с. 169.
19. Асагуриян М.З. – Информационные технологии и управление. 2005, № 1, с. 93.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Զ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ

Տ ՎԻՏԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Fe(II)-ՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎԱԾ ԶՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԶԱՅԶԱՅՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

### Ամփոփում

298 K-ում ուսումնասիրված է Տ վիտամինի ազդեցությունը Fe(II)-ով կատալիզվող ջրածնի պերօքսիդի քայքայման արագության ( $W_{O_2}^0$ ) վրա: Այն որոշվել է գազաչափական եղանակով:  $pH=2 \div 4$  տիրույթում, երբ  $[H_2O_2]_0 / [Fe(II)]_0 \gg 1$ ,  $W_{O_2}^0$ -ը կախված չէ միջավայրի pH-ից: Երբ  $pH > 4$ -ը, դիտվում է ռեակցիայի արագության նվազում, որն ըստ երևույթին հետևանք է Fe(II)-ի հիդրոլիզի:



Ըստ փորձարարական տվյալների՝  $W_{O_2}^0 = k \frac{[H_2O_2]_0 [Fe(II)]_0}{a + [H_2O_2]_0}$ : C

Վիտամինի փոքր քանակի ներկայությամբ ( $1,25 \cdot 10^{-3}$  մոլ/լ) ռեակցիան մոտավորապես 3 անգամ դանդաղում է: Իսկ C վիտամինի հետ մաս իմինօքսիլային կայուն ազատ ռադիկալ ավելացնելիս ոչ միայն չի արգելակվում թթվածնի անջատումը, այլ մի փոքր աճում է ռեակցիայի արագությունը: Այս երևույթները բացատրված են:

Ստացված կինետիկական տվյալների հիման վրա արտահայտված է հետևյալ վարկածը. C վիտամինի ներկայությամբ նույնպես նշված ռեակցիան ընթանում է ռադիկալային և ոչ ռադիկալային մեխանիզմներով:

N. M. BEYLERIAN, M. Z. ASATURYAN

## INFLUENCE OF VITAMIN C ON THE RATE OF $H_2O_2$ DECOMPOSITION CATALYZED BY Fe(II) CATIONS

### Summary

By gasometric method the influence of vitamin C on the catalyzed by Fe(II) cations rate of  $H_2O_2$  decomposition has been studied at 298 K.

In the range pH=2–4 and  $n = [H_2O_2]_0 / [Fe(II)]_0 \gg 1$  the reaction rate ( $R_{O_2}^0$ ) does not depend on the medium's acidity. But at pH>4 the increase of pH value results in  $R_{O_2}^0$  decrease which is due to the catalyzing hydrolysis. The rate law is

$R_{O_2}^0 = k \frac{[H_2O_2]_0 [Fe(II)]_0}{a + [H_2O_2]_0}$ . This law is discussed.

In the presence of low quantities of vitamin C, e.g.  $1,25 \cdot 10^{-3}$  M, the rate diminishes 3 times. When TEMPO is present with vitamin C ( $\sim 10^{-4}$  M) the  $O_2$  evolution rate somewhat increases. Both phenomenas are explained. On the ground of analysis of obtained kinetic data it is assumed that the studied reaction probably occurs parallel by radical and nonradical mechanisms.