

stearic acid has been studied at 298 K in water/toluene and water/benzene systems. It has been established the presence of two characteristic critical micelleformation concentrations (CMC) for those surfactants. It has been established that (CMC)₁ and other colloid properties depend on the nature of the employed additives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян Р. С., Минасян С. Г., Костанян Т. А., Габриелян С. М., Аветисян А. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 82.
2. Поверхностно-активные вещества. Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого — Л., Химия, 1979, с. 19.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 609—613 (1988 г.)

УДК 541.144.8 : 632.95

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНОВ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. П. ПИРУМЯН, А. И. МАРТИРЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ,
Дж. А. ПЕТРОСЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и В. С. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет
Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 VI 1987

Изучена трансформация насыщенных и ненасыщенных производных пиразолонов в водной среде. Выявлены закономерности гидролиза, катализа ионами металлов переменной валентности и донными отложениями, распределения в системе *n*-октанол—вода, прямого и сенсбилизированного фотоллиза, кислотно-основные свойства этих соединений.

Табл. 1, библи. ссылок 10.

В последние годы все большее внимание уделяется интенсификации прудового рыбоводства. С этой целью, в частности, ведется поиск химических соединений, оказывающих стимулирующее действие на рыб и формирование качества водной среды в рыбоводных прудах. Положительное действие оказывает группа производных пиразолонов, синтезированных на кафедре органической химии Ереванского государственного университета. Эти соединения [1] прошли токсикологическую и биологическую проверку в Азовском научно-исследовательском институте рыбного хозяйства и Институте химической физики АН СССР.

При практическом использовании этих соединений возникает вопрос об их поведении в природных условиях. Нами была изучена химическая трансформация некоторых из этих соединений в типичных процессах, которые реализуются в природных условиях [2].

Объекты исследования

В качестве объектов исследования взяты нижеследующие производные пиразолонов:

1. Фенилгидразон-3,3-диметил-5-оксопиразолидин-2-карбальдегид (препарат А²-57).

2. Оксалат 3-метил-4-бутил-4-2-гидразинокарбонилэтил-2-пиразолин-5-она (препарат ВАС-229).

3. 3-Метил-4-2-гидразинокарбонилэтил-2-пиразолин-5-он (препарат ВАС-195).

Препарат А²-57 обладает альгецидным действием на сине-зеленые водоросли при сохранении жизнедеятельности зеленых водорослей, а также антимикробной активностью. Препарат ВАС-229 обладает антимикробной активностью (личинки белуги живут, сапрофитные бактерии гибнут). Препарат ВАС-195 стимулирует активность фитопланктона и развитие рыб. Эти соединения хорошо растворимы в воде.

Методы исследования

При изучении трансформации указанных соединений были использованы методы изучения поведения химикатов в природных водах, предложенные в [3, 4]. Гидролиз соединений изучали при рН=10—12,3 при комнатной температуре. Температурную зависимость щелочного гидролиза изучали при рН=12. Опыты проводили как на воздухе, так и в атмосфере аргона (марки «ос. ч.»). За концентрацией реагентов следили спектрофотометрически. Спектры поглощения указанных соединений снимали на приборе «Specord M40». Они характеризуются максимумом поглощения в УФ области: ВАС-195, $\lambda=250$ нм ($\epsilon_{250}=5000$, рН=9), ВАС-229, $\lambda=247$ нм ($\epsilon_{247}=2900$), А²-57, $\lambda=278$ нм, ($\epsilon_{278}=2400$).

Кислотно-основные свойства указанных соединений изучали методом потенциометрического титрования. Оказалось, что ВАС-195 имеет одну кислотную группу, титруемую щелочью с $pK \approx 8,8$, а ВАС-229—также одну кислотную группу с $pK \approx 8,4$. В связи с этим опыты с ВАС-195 и ВАС-229 проводили при разных рН среды.

Фотохимические исследования проводились как под воздействием солнечного света в кварцевых пробирках, так и с использованием фильтрованного света ртутной лампы ПРК-2 (фильтры БС-3, БС-6, $\lambda=313, 365$ нм). В качестве химического актинометра использовали 3,4-дихлоранилин [5]. Вклад фотосенсибилизированных реакций изучали при добавках фульвокислот (фирмы FLUKA) [6].

Каталитические превращения соединений изучали в присутствии ионов меди Cu^{+2} и железа Fe^{+2} при рН=7 (0,1М фосфатный буфер) и рН=9 (0,1 М боратный буфер) и Т=25°, 60°. Каталитические превращения этих соединений изучали также в присутствии донных отложений, взятых из озера Севан.

Сорбционные характеристики веществ оценивали коэффициентом распределения их в системе вода—*n*-октанол [7]. Для определения коэффициента распределения изучали зависимость содержания этих соединений в водной фазе (100 мл) от добавок *n*-октанола (10—100 мл).

Результаты и их обсуждение

Как установлено в [8], процессы трансформации загрязняющих веществ в природных водах включают гидролиз, фотохимические превра-

щения, каталитические превращения с участием ионов металлов переменной валентности и превращения йод под действием свободных радикалов. Последние будут обсуждаться в дальнейших публикациях. Для большого числа органических загрязняющих веществ существенны процессы сорбции взвешенными частицами, донными отложениями и биотой. Поэтому нами были изучены сорбционные характеристики производных пиразолонов. Оказалось, что лишь в случае А²-57 наблюдается заметное распределение в системе вода—*n*-октанол (коэффициент распределения $\approx 1,8$). В случае ВАС-229 наблюдается слабая сорбция (коэффициент распределения=0,5), а в случае ВАС-195 сорбция не наблюдается (как при собственных рН, так и при рН=9), т. е. следует предположить, что в естественных условиях не происходит значительного бионакопления или накопления этих соединений в донных отложениях. Их химическая трансформация осуществляется в основном в водной среде.

Согласно [7], каталитический вклад растворенных в природных водах кислот и оснований в гидролиз загрязняющих веществ пренебрежительно мал, и скорость их гидролиза в природных водах близка к скорости гидролиза в дистиллированной воде. Устойчивость соединений к микробиологическому гидролизу связана с устойчивостью к щелочному гидролизу [9]. Поэтому нами был изучен гидролиз производных пиразолонов в щелочной среде. Замена воздуха аргоном не повлияла на скорость их трансформации. Это показывает, что превращения этих соединений в щелочной среде связаны не с их окислением, а с гидролизом.

Константы скорости щелочного гидролиза ВАС-229 и А²-57 при $T=25^\circ$ приведены в таблице.

В интервале температур 25—60° энергия активации щелочного гидролиза ВАС-229 составила $30,5 \pm 0,5$ кДж/моль. Для ВАС-195 также обнаружена возможность щелочного гидролиза, но т. к. продукты гидролиза поглощают свет в том же диапазоне длин волн, что и исходное вещество, получение количественных характеристик процесса гидролиза с применением спектрофотометрической методики затруднено.

Как показано в [4], в природных водах каталитические превращения загрязняющих веществ осуществляются в основном за счет ионов меди и железа. Ионы меди находятся при значениях рН природных вод 6—9 в форме растворенных комплексов, тогда как ионы железа в окисленной форме образуют нерастворимую гидроокись [10]. Ионы железа в природных водах находятся в растворимой форме только в виде Fe^{+2} и каталитически неактивных фульватных комплексов Fe^{+3} [3]. Нами было изучено влияние ионов Cu^{+2} , Fe^{+2} производных пиразолонов при рН=7 и 9. Оказалось, что при рН=7 ионы Fe^{+2} ($10^{-4}M$) проявляют выраженные каталитические свойства в процессе окисления этих соединений кислородом воздуха.

Таблица

Соединение	$k, M^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
ВАС-229	$2,5 \pm 0,3$
А ² -57	$4,0 \pm 0,5$

При $pH=9$ каталитическая активность Fe^{+2} падает, вероятно, из-за гидролиза Fe^{+3} . Ионы Cu^{+2} проявляют наибольшую активность в случае А²-57 и ВАС-195. В отношении А²-57 каталитическая активность Cu^{+2} слабо зависит от pH .

Судя по данным спектрофотометрического анализа, производные пиразолонов могут образовывать комплексы с ионами металлов переменной валентности и проявлять электронодонорные свойства.

Донные отложения проявляют значительную каталитическую активность в отношении всех изученных соединений. Время полупревращения производных пиразолонов в присутствии седиментов (3% по весу) составляет 10—40 мин в зависимости от места отбора проб донных отложений. Несмотря на отсутствие выраженных эффектов сорбции, производные пиразолонов подвержены эффективным каталитическим превращениям на поверхности взвешенных частиц. Продукты реакции имеют поглощение в том же диапазоне длин волн, что и продукты гидролиза этих соединений, отличающиеся по спектрам от продуктов реакций окисления. По-видимому, в трансформации этих соединений на взвешенных частицах могут играть роль внеклеточные гидролитические ферменты и бактерии.

Большое влияние на процесс трансформации веществ в природных водах оказывает солнечный свет. Фотохимическая трансформация веществ осуществляется как в результате прямого, так и сенсibilизированного фотолиза. При прямом фотолизе свет поглощается самим веществом. Сенсibilизаторами фотохимических превращений в природных водах служат фульвокислоты [6].

При $\lambda=365$ нм прямой фотолиз изученных соединений не наблюдается. Сенсibilизированный фотолиз был изучен в дистиллированной воде в присутствии добавок фульвокислоты. Было обнаружено, что фульвокислота (<10 мг/л) и растворенный кислород не влияют на скорость трансформации производных пиразолонов при $\lambda=313$ нм. Таким образом, даже при концентрациях фульвокислот, превышающих их содержание в природных водах, вклад фотосенсibilизированных реакций в фотохимическую трансформацию этих соединений незначителен.

Проведенные исследования показывают, что вышеуказанные производные пиразолонов, имеющие рыбохозяйственное значение, подвержены эффективной химической и микробиологической трансформации, в особенности на мелководных участках. В то же время эти соединения не подвержены значительному биологическому накоплению, не обладают токсичностью в отношении рыб и, следовательно, могут быть рекомендованы в качестве добавок в рыбохозяйственных водоемах без последующих экологических последствий.

Для полной картины поведения этих веществ в природных водоемах необходимо в дальнейшем выяснить свойства промежуточных продуктов химической трансформации этих веществ.

ԶԿԵԱՐԴՅՈՒՆԱՔԵՐԱԿԱՆ ՆՇԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՊԻՐԱԶՈՆՈՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ՓՈՆԱԿԵՐՊՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Ի. ՍԿՈՒՐԼԱՏՈՎ Զ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Ս. Ա. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ Ե Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պիրազոլոնների հազեցած և չհազեցած ածանցյալների փոխակերպությունը ջրային միջավայրում: Պարզված են այդ միացությունների հիդրոլիզի, փոփոխական վալենտականության մետաղների իոններով և հատակային նստվածքազոլյացումներով կատալիզի, ջուր—ն—օկտանոլ համակարգում բաշխման, ուղղակի և սենսիբիլիզացված ֆոտոլիզի օրինաչափությունները և թթվա-հիմքային հատկությունները:

TRANSFORMATIONS OF PYRAZOLON DERIVATIVES
THE COMPOUNDS FOR FISH FARMING IN AQUEOUS MEDIUM

G. P. PIROUMIAN, A. I. MARTIRIAN, Yu. I. SKURLATOV,
J. A. PETROSSIAN. A. A. HAKHNAZARIAN and V. S. HAROUTYUNIAN

The regularities of hydrolysis and catalysis by transition metal cations, the bottom deposits, the distribution in water-*n*-octanol system, the direct and sensibilized photolysis, as well as the acid-base properties of the title compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Пугаева Л. И., Антадзе М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 688.
2. Сычев А. Я., Травин С. О., Дука Г. Г., Скурлатов Ю. И. — Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кашинев, Штинница, 1983, с. 130.
3. Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Шпотова Т. В. — В кн.: «Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде» (Труды советско-американского симпозиума, Ереван, октябрь, 1981). Л., Гидрометеонадат, 1984, с. 212.
4. Скурлатов Ю. И., Шпотова Т. В., Штамм Е. В., Эрнестова Л. С. — Труды Института экспериментальной метеорологии. М., Гидрометеонадат, 1982, вып. 12 (98), с. 84.
5. Эрнестова Л. С., Скурлатов Ю. И., Бокман Дж., Зепп Р., Шпотова Т. В. — Метеорология и гидрология, 1985, № 10, с. 59.
6. Skurlatov Yu. I., Zepp R. G., Baughman G. L. — J. Agric. Food Chem., 1983, v. 31, p. 1065.
7. Бокман Дж. Л., Кариков С. В., Перис Д. Ф., Вульф Н. Л., Стин У. Ч. — В кн.: «Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде» (Труды советско-американского симпозиума, Ереван, октябрь, 1981). Л., Гидрометеонадат, 1984, с. 169.
8. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Эрнестова Л. С. — Изв. АН Молд. ССР, сер. биол. и хим. наук, 1983, № 5, с. 3.
9. Wolfe N. L., Paris D. F., Steen W. C., Baughman G. L. — Environmental Science and Technology, 1980, № 9, p. 1143.
10. Линник П. Н., Набиванец Б. И. — Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., Гидрометеонадат, 1986, с. 104.

