Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 71—76 (1989 г.)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.144.8+632.95

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНОВ В ОТНОШЕНИИ РАДИКАЛОВ $\dot{O}H$ И $\dot{O}_2^-$

Г. П. ПИРУМЯН, А. И. МАРТИРЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ, Е. В. ШТАММ и Дж. М. НАЛБАНДЯН

Ереванский государственный университет
Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 18 IX 1987

Изучена реакционная способность насыщенных и ненасыщенных производных пиразолонов рыбохозяйственного назначения в отношении $\dot{O}H$ и $\dot{O}_2^-$ для оценки скорости радикального окисления этих соединений в случае конкретного природного или искусственного водоема. Получены константы скоростей взаимодействия $\dot{O}H$, $\dot{O}_2^-$ с А²-57 и ВАС-195.

Рис. 3, библ. ссылок 5.

В последнее время при изучении химической трансформации веществ в природных водах все большее внимание уделяется процессам с участием свободных радикалов и H_2O_2 [1]. При фотолизе многих растворенных в природных водах органических соединений в присутствии кислорода образуются радикалы $\dot{O}_2^-$ ($H\dot{O}_2$), которые либо диспропорционируют с образованием H_2O_2:

$$\dot{O}_2^- + H\dot{O}_2 \xrightarrow{H^+} O_2 + H_2O_2, \qquad (1)$$

либо взаимодействуют с растворенными в воде веществами.

Радикал $\dot{O}_2^-$ ($H\dot{O}_2$) обладает как электронодонорными, так и электроноакцепторными свойствами. Обычно «партнерами» этих радикалов служат ионы металлов переменной валентности, в частности, ионы меди:

$$\dot{O}_2^- + Cu^{+2} \longrightarrow Cu^+ + O_2, \qquad (2)$$

$$O_2^- + Cu^+ \xrightarrow{H^+} Cu^{+2} + HO_2^-. \qquad (3)$$

Наряду с ними во взаимодействии с $\dot{O}_2^-$ могут участвовать другие акцепторы электрона (А):

$$A + \dot{O}_2^- \longrightarrow \dot{A} + O_2 \qquad (4)$$

или вещества-доноры электрона или атома Н (DH_2):

$$H\dot{O}_2 + DH_2 \longrightarrow H_2O_2 + \dot{D}H. \qquad (5)$$

Помимо радикалов $\dot{O}_2^-$($H\dot{O}_2$), при фотолизе H_2O_2, NO_2^-, NO_3^-, $[Fe(OH)]^{+2}$ в природных водах образуются $\dot{O}H$ — наиболее эффек-

тивные окислители растворенных в воде веществ органической и неорганической природы [2]. Радикалы ОН могут образовываться и в результате темновых процессов—при взаимодействии ионов металлов в восстановленной форме, в частности, ионов Cu^{+2}, Fe^{+2} или других доноров электрона с H_2O_2.

С целью установления реакционной способности ОН в отношении производных пиразолонов было изучено влияние их на скорость обесцвечивания красителя паранитрозодиметиланилина (ПНДМА) при фотолизе H_2O_2 в дистиллированной воде. Для оценки реакционноспособности производных пиразолонов в отношении O_2^- (HO_2) было изучено их влияние на кинетику каталитического разложения H_2O_2 при ее высоких концентрациях. Часть опытов по фотолизу H_2O_2 проводили в присутствии формиат-иона и следили за трансформацией указанных соединений [3].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования взяты соединения: фенилгидразон 3,3-диметил-5-оксопиразолидин-2-карбальдегида (препарат A_2^2-57), оксалат 3-метил-4-бутил-4-(2′-гидразинокарбонилэтил)-2-пиразолин-5-она (препарат ВАС-229), 3-метил-4-(2′-гидразинокарбонилэтил)-2-пиразолин-5-он (препарат ВАС-195), обладающие антимикробной активностью и стимулирующие развитие рыб.

Реакционную способность указанных соединений в отношении ОН изучали, применяя в качестве конкурентного акцептора ОН ПНДМА [4]. Инициирование ОН осуществляли фотолизом H_2O_2 (10^{-3} *моль/л*) под действием УФ света $\lambda = 313$ *нм*. Скорость инициирования ОН измеряли по скорости обесцвечивания ПНДМА в дистиллированной воде.

Реакционную способность ВАС-229, ВАС-195 с супероксидным радикалом изучали методом газометрического анализа—по влиянию добавок этих соединений на скорость каталитического разложения H_2O_2 при высоких ($\sim$ 1М) концентрациях, pH=7 (0,1 М фосфатный буфер) [5]. Фотолиз H_2O_2 осуществляется на длине волны $\lambda = 313$ *нм* (фильтр БС-3).

Информация о реакционной способности A^2-57 в отношении O_2^- (HO_2) была получена на основе спектрофотометрических измерений при фотолизе H_2O_2 в присутствии формиат-иона (0,3—0,1 *моль/л*).

Результаты и обсуждение

Препараты ВАС-229 и ВАС-195 в слабокислой водной среде нереакционноспособны в отношении ОН, что, по-видимому, связано с нахождением их в этих условиях в протонированной форме. Поэтому измерения проводили при pH=9.

Оказалось, что в неионизованной форме изучаемые соединения обладают высокой реакционной способностью в отношении ОН. Константы скорости рассчитывали по уравнению и из данных рис. 1:

$$K_{OH+P} = 1{,}25 \cdot 10^{10} \frac{[ПНДМА]}{[P]} \cdot \left(\frac{W_1}{W_2} - 1\right), \qquad (6)$$

где $1{,}25 \cdot 10^{10}$—константа скорости взаимодействия ОН с ПНДМА, [P]—концентрация пиразолона, W_1 и W_2—скорости обесцвечивания ПНДМА в дистиллированной воде и в присутствии Р, соответственно.

Для А²-57 $K_{OH+P} = 1{,}01 \cdot 10^{10}$ *л·моль⁻¹·с⁻¹*, а для ВАС-195 (при pH=9) $K_{OH+P} = 1{,}1 \cdot 10^{10}$ *л·моль⁻¹·с⁻¹*.

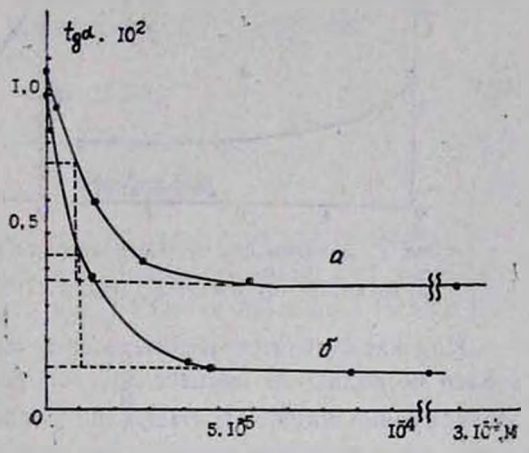

Рис. 1. Зависимость скорости обесцвечивания ПНДМА (в относительных единицах) от концентрации: а) А²-57, б) ВАС-19. $[ПНДМА]_0 = 8{,}2 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*. $[H_2O_2]_0 = 10^{-3}$ *моль/л*.

Тот факт, что при высоких концентрациях добавок А²-57 ($\sim 10^{-4}$М) и ВАС-195 ($\sim 10^{-4}$М) скорость обесцвечивания ПНДМА не уменьшается до нуля, свидетельствует о регенерации ОН при последующих превращениях вторичных радикалов, образованных в результате взаимодействия ОН с исходными веществами [4].

Поскольку при высоких концентрациях производных пиразолонов скорость обесцвечивания ПНДМА не зависит от присутствия кислорода воздуха (были проведены опыты в атмосфере аргона марки «ос. ч.»), регенерация ОН возникает, по-видимому, при взаимодействии вторичных радикалов этих соединений с примесями ионов металлов и H_2O_2. Другими словами, радикалы производных пиразолонов обладают выраженными восстановительными свойствами и легко окисляются до продуктов двухэлектронного окисления.

При фотолизе ВАС-229 при pH=9 обнаружено увеличение скорости обесцвечивания ПНДМА при низких концентрациях этого соединения и торможение процесса—при высоких. Таким образом, ВАС-229 обладает двойственной функцией. Поскольку единственным существенным отличием ВАС-229 от ВАС-195 является присутствие у первого оксалатной группы, то можно предположить, что в щелочной среде фотолиз этой группы приводит к дополнительному инициированию ОН. Реакционная способность пиразолона ВАС-229 в отношении ОН, по-видимому, такая же высокая, как и ВАС-195. Представляет интерес в дальнейшем изучить механизм инициирования ОН при фотолизе ВАС-229 более детально.

На рис. 2 приведены данные по влиянию концентраций ВАС-229 и ВАС-195 на скорость газовыделения. Опыты проводили при 50°. В качестве катализаторов использованы добавки ионов меди. Как установлено в работе [4], радикально-цепной механизм разложения H_2O_2 при высоких концентрациях H_2O_2 в нейтральных водных растворах осуществляется только в присутствии меди, причем длина цепи невелика.

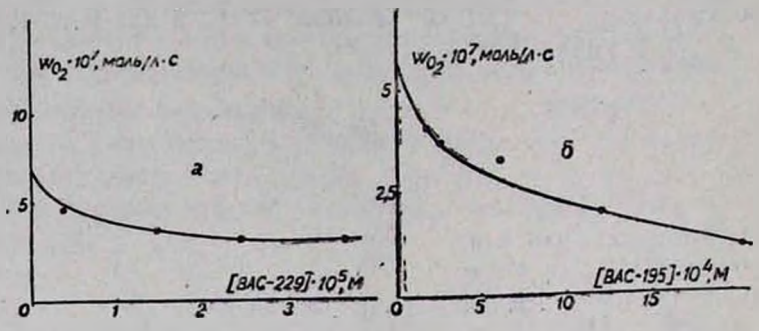

Рис. 2. Зависимость скорости газовыделения W_{O_2} от концентрации: а) ВАС-229. б) ВАС-195. $[H_2O_2]=1$ М, pH=9, $[Cu^{+2}] = 10^{-5}$ М

При каталитическом разложении H_2O_2 вклад в выделение O_2 обусловлен несколькими процессами, основными из которых являются диспропорционирование $\dot{O}_2^-$ (HO_2) по реакции (1), приводящее к обрыву цепи, и продолжение цепи за счет взаимодействия $\dot{O}_2^-$ с Cu^{+2} по реакции (2).

Измеряемым параметром служит скорость газовыделения (W_{O_2}):

$$W_{O_2} = k_1 [\dot{O}_2^-]^3 = k_2 [\dot{O}_2^-] [Cu^{2+}]. \qquad (7)$$

В присутствии акцепторов радикалов $\dot{O}H$, $\dot{O}_2^-$ скорость выделения O_2 уменьшается за счет уменьшения длины цепи в процессе разложения H_2O_2. При этом обрыв цепи может быть обусловлен взаимодействием акцептора либо с $\dot{O}H$, либо с $\dot{O}_2^-$. В первом случае при увеличении концентрации акцептора процесс становится нецепным и скорость газовыделения определяется скоростью инициирования радикалов $\dot{O}_2^-$. Во втором случае с ростом концентрации акцептора скорость газовыделения уменьшается до нуля. Соответственно в условиях рис. 2 влияние малых добавок ВАС-195 и ВАС-229 может быть обусловлено взаимодействием их с $\dot{O}H$.

О реакционной способности этих соединений в отношении $\dot{O}_2^-$-радикалов можно судить по влиянию больших концентраций. Как следует из рис. 2, соединение ВАС-229 с $\dot{O}_2^-$ не взаимодействует (скорость газовыделения не уменьшается до нуля). Реакционную способность ВАС-195 можно оценить по величине полуэффекта второй „фазы" зависимости W_{O_2} от добавок этого соединения $[P]_{0,5} \approx 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ М из соотношения

$$k_{P,\dot{O}_2^-} = \sqrt{2k_1 W_i}/[P]_{0,5}, \qquad (8)$$

где W_i — экстраполированное к нулевой концентрации ВАС-195 значение W_0, рис. 26, k_1 (pH = 9) = $6 \cdot 10^3$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$ — константа скорости диспропорционирования $\dot{O}_2^-$ ($H\dot{O}_2$). Из этого соотношения при 50° получается:

$$k_{\dot{O}_2^- + P} = 50\ M^{-1} \cdot c^{-1}.$$

Для pH = 7, $k_1 = 6 \cdot 10^5\ M^{-1} \cdot c^{-1}$ и $k_{\dot{O}_2^- + P} = 5 \cdot 10^2\ M^{-1} \cdot c^{-1}$.

Продукт трансформации А²-57 окрашен, что позволяет следить за кинетикой реакции спектрофотометрически. В присутствии формиат-иона фотолиз H_2O_2 приводит к образованию $\dot{O}_2^-$-радикала:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O}H, \qquad (9)$$

$$\dot{O}H + HCO_2^- \longrightarrow \overline{C}\dot{O}_2 + H_2O, \qquad (10)$$

$$\overline{C}\dot{O}_2 + O_2 \longrightarrow CO_2 + \dot{O}_2^-. \qquad (11)$$

В отсутствие добавок других акцепторов радикалов стационарная концентрация $\dot{O}_2^-$ определяется скоростью инициирования $\dot{O}H$ (измеряемый в тех же условиях в отсутствие HCO_2^- с помощью ПНДМА) и диспропорционированием $\dot{O}_2^-$ ($H\dot{O}_2$)-радикалов:

$$[\dot{O}_2^-] = \sqrt{\frac{W_i}{2k_1}} \qquad (12)$$

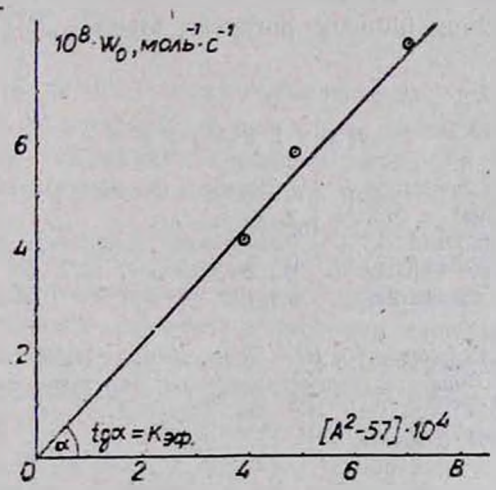

Рис. 3. Зависимость скорости окисления А²-57 при фотолизе H_2O_2 в присутствии формиат-иона от концентрации А²-57.

Оказалось, что начальная скорость трансформации А²-57 не зависит от избытка формиат-иона (все радикалы $\dot{O}H$ трансформируются в $\dot{O}_2^-$) и пропорциональна концентрации вводимого А²-57 (рис. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что А²-57 не перехватывает все $\dot{O}_2^-$-радикалы, и их стационарная концентрация определяется выражением (12). Подставляя величины $W_i = 2 \cdot 10^{-8}\ M^{-1} \cdot c^{-1}$, $2k_1 = 1.2 \cdot 10^4$ (pH = 9) $M^{-1} \cdot c^{-1}$ в эффективную константу скорости

трансформации A^1-57 — $k_{эф.} = 10^{-4}\ c^{-1}$ (рис. 3), находим для этого соединения величину $k_{\dot{O}_2^- + P(25^\circ)} \approx 7 \cdot 10^2\ M^{-1} \cdot c^{-1}$.

Указанным способом можно для каждого конкретного природного водоема оценить скорость радикального окисления этих соединений.

ՊԻՐԱԶՈԼՈՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ $\dot{O}H$ ԵՎ $\dot{O}_2^-$ ՀԱՆԴԵՊ

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Ի. ՍԿՈՒՐԼԱՏՈՎ,
Ե. Վ. ՇՏԱՄ և Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ձկնարդյունաբերական նշանակություն ունեցող որոշ հագեցած և չհագեցած պիրազոլոնների ռեակցիոնունակությունը $\dot{O}H$ *և* $\dot{O}_2^-$ *հանդեպ։*

REACTIVITY OF SOME PYRAZOLONE DERIVATIVES TOWARDS $\dot{O}H$ AND $\dot{O}_2^-$

G. P. PIROUMIAN, A. I. MARTIRIAN, Yu. I. SKOURLATOV,
E. V. SHTAMM and J. M. NALBANDIAN

The reactivity of saturated and unsaturated pyrazolone derivatives, designated for fishing industry purposes, towards $\dot{O}H$ and $\dot{O}_2^-$ has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Штамм Е. В., Шпотова Т. В., Калинин В. Б.* — ДАН СССР, 1984, т. 276, № 4, с. 1014.
2. *Пикаев А. К., Кобакчи С. А.* — Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М., Энергоиздат, 1982, 200 с.
3. *Bielski B. H. J., Cabelli D. E., Arudi R. I., Ross A. B.* — J. Phys. chem., 1985 v. 14, p. 1041.
4. *Эрнестова Л. С., Скурлатов Ю. И.* — ЖФХ, 1984, т. 58, № 10, с. 2358.
5. *Шпотова Т. В.* — Кинетика химических превращений загрязняющих веществ в природных водах и модельных системах. Автореферат дисс. на соиск уч. ст. канд. хим. наук, 1985, Кишинев.