

SUMMARY. Natural minerals of the basalt tufa have been analyzed using methods of the classical chemical analysis, flame photometry and atom-absorption spectrometry. This mineral has been identified as an aluminosilicate with Si/Al ratio of 4.5—4.7. Presence of the positively and negatively charged active centers on the tufa surface has been proved through results of investigation of the suspension effect. It is shown that thermal processing of the basalt tufa in an interval 105—500 °C activates its sorption ability towards ions F^- and NH_4^+ .

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
3. Проскурко А.И. Минеральные ресурсы Украины. -Л.: Вищ. шк., 1989.
4. Голяр Н.Г. Туфи: використання в галузях економіки. -Рівне, 2002.
5. Мельничук В.Г. // Агрономічні руди України. Матеріали міжвідомч. наук.-техн. конф. -Київ, 2004. -С.117—119.
6. Швець О.М., Волощук А.Г. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -9, вип. 7. -С. 138—145.
7. Кочкин Б.Т. // Геоэкология. -1998. -№ 1. -С. 48—53.
8. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. -Л.: Госхимиздат, 1959.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. -М.: Химия, 1987.
10. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционная спектроскопия. -Л.: Химия, 1983.
11. Арипов Е.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. -Ташкент: ФАН, 1970.
12. Айлер Р.К. Химия кремнезема: Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. -М.: Мир, 1982. -Ч. 2.
13. Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И. // Журн. общ. химии. -1985. -55, № 9. -С. 1907—1912.
14. Танабе К. Твердые кислоты и основания. -М.: Мир, 1973.
15. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
16. Гунько В.М. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 1. -С. 1—29.
17. Шнерх С., Тихонова Л., Мацієвська О. // Матеріали укр.-польської наук.-техн. конф.: Сучасні проблеми водопостачання і знешкодження стіч. вод. -Львів, 1996. -С. 66—73.
18. Шкутова Е.В., Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 6. -С. 556—566.
19. Государственные стандарты СССР. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов. -М.: Изд-во стандартов, 1990.
20. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. -М.: Химия, 1974.
21. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. -Минск: Наука и техника, 1971.
22. Леонов С.Б., Мартынова Т.М., Черняк А.С. Очистка природных и сточных вод минеральными цеолитами. -Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1994.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

Надійшла 05.08.2009

УДК 542.943:547.56:535.379

А.Н. Шендрик, Л.В. Каниболоцкая, И.Д. Одарюк, В.В. Безнос

ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ КИСЛОРОДОМ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Сопоставлена кинетика поглощения кислорода, расходования гидрохинона, накопления парабензохинона и H_2O_2 , хемилюминесценции (ХЛ) и ее спектрального состава при окислении разбавленных (10^{-3} — 10^{-4} М) растворов фенолов молекулярным кислородом в водно-щелочной среде. Высказаны предположения о механизмах вовлечения фенолов в радикальные окислительные реакции, генерирования супероксиданион-радикала, возникновения ХЛ-свечения.

Фенолы широко используются как антиоксиданты (АО) в технике, медицине, пищевой промышленности и других областях. Механизм ингибирования ими радикально-цепных реакций окисления органических веществ в олеофазах изучен

глубоко и всесторонне, однако их антирадикальная активность в водных средах требует дальнейших исследований. Предполагается [1—3], что как в органических растворителях, так и в воде фенолы являются эффективными ловушками перокси-

© А.Н. Шендрик, Л.В. Каниболоцкая, И.Д. Одарюк, В.В. Безнос, 2009

льных радикалов. В воде, однако, фенолы сами легко окисляются кислородом уже в слабощелочных растворах. Исследовались механизмы и кинетика этих процессов [4, 5], закономерности хемилюминесценции (ХЛ) [6—12], которую зафиксировали Ленард и Вульф при окислении пирогаллола еще в 1888 г. [13]. Дискуссионными остаются здесь механизмы зарождения радикалов, структура и происхождение электронновозбужденных интермедиатов — эмиттеров ХЛ-свечения, роль и направление реакций одноэлектронного переноса в этих процессах. В настоящей работе предпринята попытка экспериментального изучения этих вопросов.

Фенол (PhOH), гидрохинон (ГХ), пирокатехин (ПК), резорцин, пирогаллол (ПГ), флороглюцин, *n*-бензохинон (*n*-БХ) очищали сублимацией в вакууме. Все кинетические исследования проводили при 303—308 К, атмосферном давлении, в интервале рН 5.8—10.8 в следующих буферных системах: рН 9.2—10.8 — эквимолярная смесь 0.1 М растворов Na₂CO₃ и NaHCO₃ (ч.д.а.); рН 5.8 — эквимолярная смесь 0.1 М растворов K₂HPO₄ и KH₂PO₄ (ч.д.а.); рН 9.2 — перекристаллизованный 0.1 М раствор Na₂HPO₄ (ч.д.а.). Все растворы готовили на бидистиллированной воде непосредственно перед каждой серией опытов. В качестве высокоселективной ловушки супероксиданион-радикалов использовали фермент супероксиддисмутаза (СОД, Е.С. 1.15.1.1) бычьих эритроцитов (9054-89-1), Aldrich. Активность фермента составляла 10.3·10³ U.

Кинетику окисления изучали хемилюминесцентным, газовольюметрическим и спектрофотометрическим методами. В работе использовали хемилюминесцентную установку с цифровой обработкой сигнала посредством аналого-цифрового преобразователя (АЦП) L-305, LCARD, Россия. Интегральную интенсивность свечения ХЛ регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. Скоростью подачи воздуха и перемешивания обеспечивали протекание процесса в кинетической области. При построении кинетических кривых ХЛ из значений интенсивностей ХЛ-свечения вычитали среднюю величину предварительно измеренного темнового тока ($I = I_{\Sigma} - I_0$).

Количество поглощенного в реакции кислорода измеряли на газовольюметрической установке с микробюреткой [14] в диапазоне скоростей 5·10⁻⁶—5·10⁻⁸ М/с с погрешностью до 5 %. Кинетические кривые поглощения кислорода аппроксимировали полиномом *n*-степени. Начальные ско-

рости окисления вычисляли как первые производные от полиномов при $t \rightarrow 0$.

Положение максимума полосы ХЛ-свечения относительно оси длин волн определяли с помощью набора из 100 стандартных стеклянных светофильтров (СФ) — ГОСТ 9411-66. Интенсивность ХЛ-свечения, прошедшего через светофильтр, рассчитывали в точке максимума кинетических кривых ХЛ по формуле:

$$I_{\text{отн}}, \% = \frac{I^{\text{СФ}} \cdot 100}{I_{\text{исх}}} \cdot \frac{100}{T_{\text{max}}^{\text{СФ}}},$$

где $I_{\text{отн}}, \%$ — значение интенсивности сигнала в максимуме ХЛ-кривой, прошедшего через данный светофильтр, по отношению к максимально возможному в его отсутствие; $I^{\text{СФ}}, \text{мВ}$ — значение максимальной интенсивности сигнала ХЛ, прошедшего через данный светофильтр; $I_{\text{исх}}, \text{мВ}$ — значение максимальной интенсивности ХЛ в контрольном опыте в отсутствие СФ; $T_{\text{max}}^{\text{СФ}}, \%$ — значение среднего максимального пропускания, используемого для анализа СФ. Дополнительный множитель $100/T_{\text{max}}^{\text{СФ}}$ является поправочным. Он учитывает степень пропускания светофильтров.

Кинетику расходования гидрохинона и накопления *n*-БХ изучали методом УФ-спектрофотометрии. Максимум полосы поглощения *n*-БХ в 0.1 М растворе HCl равен 244 нм ($\epsilon = 21.0 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а ГХ — 289 нм ($\epsilon = 2.6 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Окисление фенола тормозили 0.1 М раствором HCl.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов (ΔE) для редокс-пар рассчитывали по уравнению Нернста [15].

Суммарное содержание активного кислорода и H₂O₂ определяли методом иодометрического титрования с использованием высокоселективного фермента каталазы [16] (Catalase, From Bovine Liver, C1345-1G, приобретенного в Sigma). Активность фермента в пробе составляла 147 U. При определении концентрации H₂O₂ порядка 10⁻⁴ М погрешность измерений не превышала 7 %.

Данные по кинетике поглощения кислорода и ХЛ-свечения при окислении воздухом разбавленных растворов (10⁻⁵—10⁻³ М) фенолов в слабощелочных средах приведены на рис. 1. Кислород поглощается всеми апробированными соединениями в исследуемых условиях, кроме фенола и резорцина. Для пирокатехина и флороглюцина наблюдается индукционный период. Количество поглощенного кислорода больше количеств, взятых

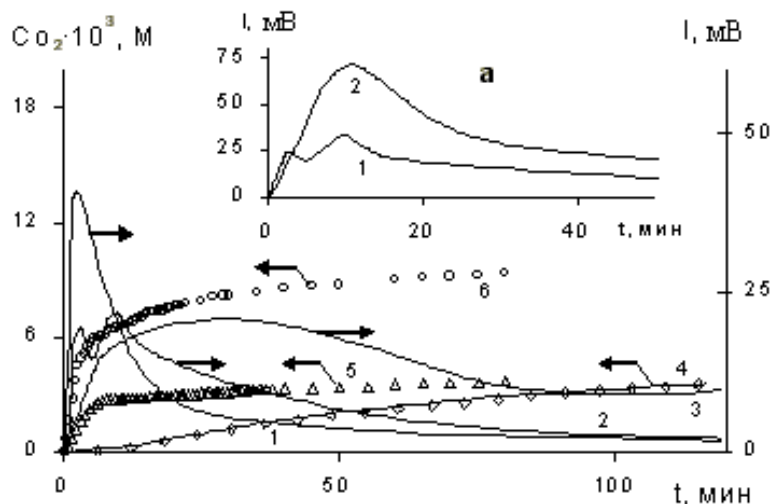


Рис. 1. Кинетика процесса окисления многоатомных фенолов. Данные получены хемилуминесцентным: 1 — ПГ ($C_0=7.5 \cdot 10^{-5}$ М); 2 — ГХ ($C_0=5.0 \cdot 10^{-3}$ М); 3 — ПК ($C_0=3.5 \cdot 10^{-3}$ М); газовольюметрическим: 4 — ПК ($C_0=5.0 \cdot 10^{-4}$ М); 5 — ПГ ($C_0=2.5 \cdot 10^{-4}$ М); 6 — ГХ ($C_0=1.0 \cdot 10^{-3}$ М) методами (карбонатный буфер, pH 9.2; 308 К). Вставка а — интенсивность ХЛ-свечения в процессе автоокисления ГХ ($C_0=5.0 \cdot 10^{-3}$ М): 1 — в карбонатной, 2 — фосфатной буферных системах (pH 9.2 и 9.0 соответственно, 308 К).

для опыта субстратов, то есть в окислительных превращениях участвуют не только исходные фенолы, но и их продукты. Зависимость начальной скорости окисления от концентрации гидрохинона и пирокатехина линейная, пирогаллола — степенная, с эффективным порядком по субстрату 2.5.

В карбонатном буферном растворе кинетическая кривая ХЛ для ГХ имеет два максимума, для 4-мПК и ПГ — один; для пирокатехина также зачастую наблюдается слабовыраженный второй максимум. При переходе от карбонатного (pH 9.2) к фосфатному (pH 9.0) буферу интенсивность ХЛ для ГХ возрастает и изменяется вид кинетической кривой (рис. 1, а). В щелочных растворах фенола, резорцина и флороглюцина ХЛ не наблюдается. Таким образом, из этих данных следует, что фенолы с разным числом гидроксильных групп в различных буферных системах с близкими значениями pH среды ведут себя по отношению к кислороду по-разному не только в количественном, но и в качественном отношении. Сразу можно отметить, что фенол и изомеры полифенолов, образование хиноидных продуктов из которых затруднено, в выбранных условиях достаточно устойчивы. Иными словами, взаимодействие фенолов с кислородом в воде эффективнее там, где легко образуются редокс-пары QH_2/Q .

Для уточнения механизма процесса, на примере гидрохинона, были сопоставлены кинетические кривые хемилуминесценции, расходования ГХ, поглощения кислорода, изменения концентрации *n*-бензохинона и пероксида водорода (рис. 2). Видно, что ГХ в системе быстро расходуется по закону нулевого порядка. Данный факт также подтверждается тем, что скорости расходования гидрохинона в карбонатном буфере (pH 9.2) составляют $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ и $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с при начальных концентрациях вводимого ГХ $5.0 \cdot 10^{-3}$ и $2.0 \cdot 10^{-3}$ М соответственно. Пероксид водорода и *n*-БХ являются промежуточными продуктами, концентрации которых в системе изменяются симбатно (рис. 2). Количество поглощенного кислорода совпадает с количеством образовавшегося пероксида водорода лишь в самом начале процесса. Затем концентрация H_2O_2 проходит через максимум и убывает практически до нуля по исчерпанию ГХ в системе. Вся эта картина разворачивается в течение первых 20—30 мин окисления. При этом определенный по начальным скоростям поглощения кислорода порядок реакции по ГХ равен единице, то есть не соот-

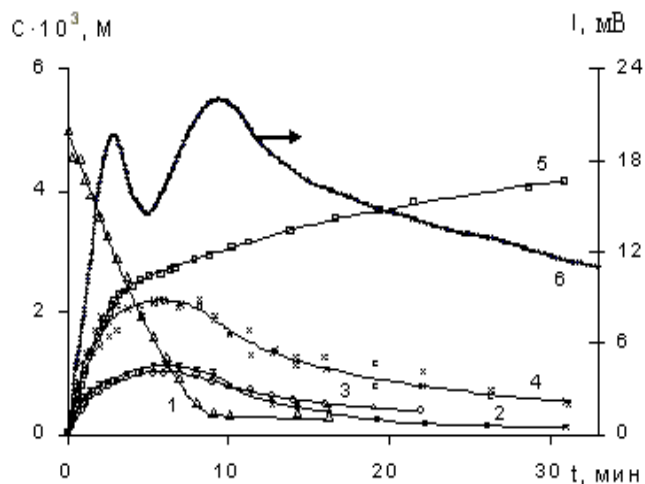
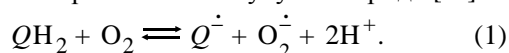


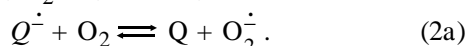
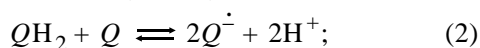
Рис. 2. Окисление гидрохинона ($C_0=5.0 \cdot 10^{-3}$ М) кислородно-воздушной смесью в карбонатном буфере (pH 9.2; 308 К): 1 — расходование ГХ; 2 — изменение концентрации *n*-БХ; 3 — H_2O_2 ; 4 — активного кислорода; 5 — поглощение кислорода; 6 — интенсивность ХЛ-свечения.

ветствует характеру кинетической кривой расщепления субстрата. Все это вместе взятое говорит о том, что представить механизм взаимодействия разбавленных растворов гидрохинона, а, скорее всего, и многоатомных фенолов в целом, с кислородом в слабощелочных средах какой-либо простой кинетической схемой даже на неглубокой степени конверсии вряд ли возможно и устанавливать его нужно поэтапно или постадийно.

Большинство авторов при рассмотрении процесса окисления многоатомных фенолов молекулярным кислородом в водных средах базируются на радикальном механизме, хотя и считают, что он отличается от такового в олеофазах [17—19]. Единого взгляда на механизм зарождения радикалов в данном процессе нет. Предполагается, что автоокисление фенолов в водных средах начинается с переноса электрона на молекулу кислорода [17]:



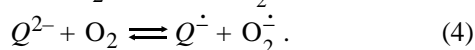
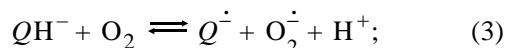
Авторы работ [18, 19] считают, однако, что из-за спинового запрета реакция (1) вряд ли является определяющей в генерировании радикалов. Предполагается, что здесь участвует хинон по схеме:



На возможность осуществления реакции (2a) указывается и в работах [17, 20].

В больших или меньших количествах хиноны всегда, видимо, есть в растворах фенолов. Они имеют высокое сродство к электрону, в частности, у *n*-БХ энергия этого сродства составляет 1.9—2 эВ [21—23], что существенно больше сродства к электрону кислорода (1.467 эВ). Следовательно, механизм (2) вероятнее механизма (1).

Однако нельзя, вероятно, полностью исключать и принципиальную возможность переноса электрона на молекулу кислорода непосредственно с фенолов (1) либо их анионов:



Таким образом, несмотря на то, что способность фенолов быстро окисляться кислородом воздуха уже в слабощелочных растворах [4, 5, 11] известна давно, четких представлений о механизмах активации кислорода в этих процессах нет.

Стандартные одноэлектронные редокс-потенциалы для ряда фенолов при рН 7 ($E^{0'}$) известны,

что позволяет определить условия равновесия представленных выше реакций радикалообразования. Такой анализ с учетом зависимости $E^{0'}$ от рН среды (табл. 1) был проведен для реакций (1) и (2) с участием фенола, гидрохинона и убихи-

Т а б л и ц а 1

Приведенные к значениям рН 8.0 и 9.2 величины стандартных редокс-потенциалов $E^{0'}$ для некоторых редокс-пар, 298 К

Редокс-пара	$E^{0'}$, мВ	E^{pH} , мВ	
		8.0	9.2
$PhO^{\cdot-}, H^+ / PhQH$	900 [26]	841	770
$Q^{\cdot-}, 2H^+ / QH_2$	448 [18]	330	188
$CoQ^{\cdot-}, 2H^+ / CoQH_2$	200 [27]	82	-60
$Q / Q^{\cdot-}$	78 [18]	—	—
$O_2 / O_2^{\cdot-}$	-160 [15]	—	—

нола ($CoQH_2$). Расчеты выполнены для реакции (1) по уравнению:

$$\Delta E = E_{O_2/O_2^{\cdot-}}^{0'} - E_{Q^{\cdot-}, 2H^+/QH_2}^{pH} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[O_2][QH_2]}{[O_2^{\cdot-}][Q^{\cdot-}]}, \quad (5)$$

для реакции (2) — по уравнению:

$$\Delta E = E_{Q/Q^{\cdot-}}^{0'} - E_{Q^{\cdot-}, 2H^+/QH_2}^{pH} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Q][QH_2]}{[Q^{\cdot-}]^2}. \quad (6)$$

Для реакции (1) при $[QH_2]=5.0 \cdot 10^{-3}$ и $[O_2]=2.0 \cdot 10^{-4}$ М величина ΔE принимает нулевое значение при произведении концентрации радикалов ($[Q^{\cdot-}][O_2^{\cdot-}] = 1.1 \cdot 10^{-16}$, $2.1 \cdot 10^{-12}$, $2.3 \cdot 10^{-8}$ М² (в случае рН 9.2) и $8.4 \cdot 10^{-18}$, $1.0 \cdot 10^{-14}$, $1.1 \cdot 10^{-10}$ М² (в случае рН 8.0) для фенола, ГХ, $CoQH_2$ соответственно. В водных средах квазистационарные концентрации феноксильных анион-радикалов в реакции автоокисления различных оксибензолов составляют обычно 10^{-7} – 10^{-6} М [18, 24], а супероксиданион-радикалов — 10^{-9} – 10^{-8} М [25]. Следовательно, прямой перенос электрона на молекулярный кислород в рассмотренных условиях возможен для ГХ и $CoQH_2$, а для фенола — нет, что подтверждается экспериментальными данными. Для реакции (2) система находится слева от точки равновесия ($[QH_2]=5.0 \cdot 10^{-3}$, $[Q]=5.0 \cdot 10^{-6}$ М) при концентрациях соответствующих анион-радикалов семихинона $< 2.0 \cdot 10^{-5}$ М² (при рН 9.2) и 1.4-

10^{-6} (при pH 8.0), то есть образование радикалов возможно и по реакции (2), с той лишь разницей, что реакция (1) ведет к активным (O_2^-), а (2) — к малоактивным (Q^-) радикалам.

Для проверки наличия O_2^- нами были выполнены опыты по влиянию на кинетику окисления ГХ, ПК и ПГ добавок селективного к данному радикалу фермента — СОД. Их результаты приведены на рис. 3. Видно, что начальная скорость поглощения кислорода в присутствии СОД уменьшается. При введении фермента на максимуме ХЛ-свечения наблюдается провал, а затем рост интенсивности, что особенно четко проявляется при автоокислении ПГ (рис. 3, а). Следовательно, вероятность участия O_2^- в этом процессе является высокой.

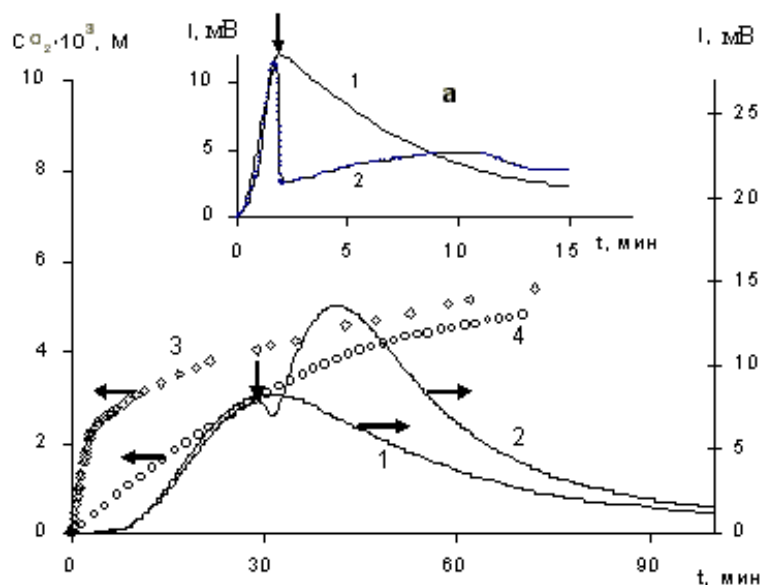
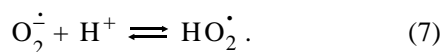


Рис. 3. Влияние СОД на кинетику автоокисления ГХ ($C_0=5.0 \cdot 10^{-3}$ М): 1 — ХЛ в отсутствие СОД; 2 — в присутствии СОД в фосфатном буфере, pH 8.0; 3 — поглощение кислорода в отсутствие СОД; 4 — в присутствии СОД в карбонатном буфере, pH 9.2. Вставка а — влияние СОД на ХЛ-свечение в реакции автоокисления ПГ ($C_0=2.5 \cdot 10^{-5}$ М): 1 — ХЛ в отсутствие СОД; 2 — в присутствии СОД в карбонатном буфере, pH 9.2. Вертикальными стрелками указано время ввода фермента.

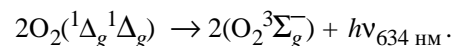
При протонировании O_2^- -радикала образуется высоко реакционноспособный гидропероксильный радикал [28, 29]:



Величина константы этого равновесия равна $3.55 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ [30], то есть в щелочных средах

будет увеличиваться доля супероксидного, а в кислых — гидропероксильного радикала, о чем свидетельствуют и данные работы [28]. Это не означает, однако, что с уменьшением pH должны возрастать скорости реакций, которые развиваются через HO_2^{\cdot} -радикал, поскольку подкисление среды будет тормозить образование супероксиданион-радикала по реакциям (1) или (3). В наших опытах снижение pH буферного раствора действительно приводило к торможению процесса вплоть до полной его остановки. В частности, окисления гидрохинона уже при pH 5.8 ($K_2HPO_4 + KH_2PO_4$) не наблюдалось в течение 3 ч.

В работах [7—10] предполагается, что наблюдаемое в видимой области при автоокислении пирогаллола ХЛ-свечение обусловлено эмиссией света димолярными комплексами синглетного кислорода (1O_2):



В то же время некоторые авторы, например на основании экспериментов по влиянию СОД на автоокисление пирогаллола, ставят под сомнение включение 1O_2 в эту реакцию [31]. Синглетно-возбужденный кислород способен и к собственной люминесценции при переходе в основное состояние, однако полоса испускания света в этом случае лежит в инфракрасной области и составляет 1270 нм [32]. Хорошо известно, что в реакциях окисления углеводов в отсутствие и в присутствии ингибиторов испускающими свет частицами являются молекулы соответствующих кетонов [33] и хинонов [34, 35]. Не исключено поэтому, что и в нашем случае эмиттерами свечения могут быть хиноны, которые образуются в ходе окисления.

Для выяснения этих вопросов был проанализирован спектральный состав ХЛ-свечения при окислении гидрохинона в карбонатном буфере. Установлено, что соотношение пиковых интенсивностей на кинетических хемилюминесцентных кривых изменяется при варьировании светофильтров. Это указывает на то, что появление двух экстремумов на кривых интенсивности ХЛ может быть обусловлено образованием двух эмиттеров с различными эмиссион-

ными спектральными характеристиками.

В литературе [36, 37] имеются данные о том, что анионы карбонатной буферной системы могут реагировать с радикалами, с образованием радикальных интермедиатов карбонатных анионов, которые в дальнейшем, участвуя в актах рекомбинации, способны образовывать димеры диоксида углерода (IV) в электронно-возбужденном состоянии ((CO₂)₂^{*}), а их дезактивация может сопровождаться ХЛ-свечением. Тогда при окислении ГХ в карбонатном буфере одним из эмиттеров ХЛ-свечения, вероятно, является димолярный комплекс диоксида углерода (II). Однако это предположение требует дополнительных подтверждений.

В пользу предположения о том, что эмиттерами ХЛ-свечения являются вещества хиноидной природы, свидетельствуют и опыты, проведенные с флороглюцином, который не образует хинон. В изучаемой системе при рН 9.2 и 308 К водно-щелочной раствор флороглюцина достаточно интенсивно окисляется, однако хемилюминесценции нет (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что отношение начальных скоростей ($V_{нач}^S$) процесса автоокисления ГХ, ПК и ПГ, полученных газовой хроматографическим методом, для пар $V_{нач}^{ПГ}/V_{нач}^{ГХ}$, $V_{нач}^{ПГ}/V_{нач}^{ПК}$ и $V_{нач}^{ГХ}/V_{нач}^{ПК}$ отличаются в 2.3, 9.6 и 4.1 раза соответственно. Если данный расчет провести для полученных из кинетических ХЛ-кривых отношений максимумов интенсивностей ХЛ-свечения, то для тех же пар получим разницу в 34.7, 36.8 и 1.1 раза соответственно. Полученные данные можно объяснить, если предположить, что при окислении указанных субстратов молекулярным кислородом в карбонатном буфере образуются эмиттеры с различными квантовыми выходами (хиноны разного строения). Этот факт также ставит под сомнение гипотезу о том, что эмиттерами ХЛ-свечения при окислении фенолов являются димолярные комплексы синглетного кислорода.

Таким образом, в водно-щелочных средах фенольные соединения интенсивно вовлекаются в окислительные реакции. Как показано, прямой перенос электрона с молекулы фенола на молекулярный кислород либо хинон являются термодинамически возможными процессами. Механизм превращения фенолов является, скорее всего радикальным и ключевая роль в нем принадлежит

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры реакции автоокисления фенолов и продуктов их окисления

Субстрат [S]·10 ³ , М	$I_{max}^* \cdot 10^2$, В		$V_{нач} \cdot 10^6$, М·с ⁻¹
	1 _{max}	2 _{max}	
Фенол	5.0	Не обнаружено	Не окисляется
Гидрохинон	5.0	1.97 ± 0.01 2.21 ± 0.01	3.0 ± 0.2
	0.5	— —	1.31 ± 0.07
Пирокатехин	5.0	1.86 ± 0.01	0.73 ± 0.05
Резорцин	5.0	Не обнаружено	Не окисляется
Пирогаллол	5.0	68.4 ± 0.5	7.0 ± 0.5
Флороглюцин	5.0	Не обнаружено	0.60 ± 0.04
<i>n</i> -Бензохинон	5.0	0.80 ± 0.01	—
	0.5	—	0.267 ± 0.006

* I_{max} — интенсивность в максимуме кинетической ХЛ-кривой.

супероксиданион-радикалу. Об этом свидетельствуют данные о влиянии на процесс СОД, кинетика и спектральный состав ХЛ-свечения, соотношения между реагентами, продуктами и интенсивностью ХЛ-свечения в ходе процесса. Все это не может, вероятно, не отражаться на эффективности фенолов как радикальных антиоксидантов в водных средах, должно учитываться при их практическом использовании в этом качестве и нуждается в дальнейшем исследовании.

РЕЗЮМЕ. Зіставлено кінетику поглинання кисню, витрачання гідрохінону, накопичення хінону та Н₂О₂, хемілюмінесценції (ХЛ) та її спектрального складу при окисненні розведених (10⁻³—10⁻⁴ М) розчинів фенолів у водно-лужному середовищі. Зроблено припущення щодо механізму залучення фенолів у радикальні окисні реакції, генерування супероксиданіон-радикалу, виникнення ХЛ-світіння.

SUMMARY. The kinetic of oxygen and hydroquinone consumption, quinone and uptake were correlated for autoxidation of diluted (10⁻³—10⁻⁴ M) phenolic solutions in water-alkaline media. The spectrum density of chemiluminescence (CL) which accompanied the reaction was determined. The mechanisms of involvement of phenols in radical oxidation process, superoxide generation, CL appearance were suggested.

1. Шиф А.И., Любченко С.Н., Борбулевич О.Я. // Изв. АН России. Сер. хим. -1999. -№ 1. -С. 139—146.

2. Писаренко Л.М. // Там же. -1999. -№ 5. -С. 890—895.
3. Прокофьев А.И. // Успехи химии. -1999. -**68**, № 9. -С. 806—816.
4. Князева М.С., Стадникова М.В. // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо. -1960. -№ 6. -С. 182—184.
5. Wallher J., Heinz H.Z. // Elektrochem. -1962. -**66**, № 10. -P. 814—823.
6. Audubert R. // Trans. Faraday Soc. -1939. -**35**. -P. 197.
7. Мелузова Г.Б., Белова Л.А., Воронков В.Г. // Журн. физ. химии. -1970. -**44**. -С. 1328—1330.
8. Slawinska D., Lichtszeld K., Michalska T. // Polish J. Chem. -1978. -**52**. -P. 1729—1741.
9. Казаков В.П., Дмитриева Е.В. // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 2. -С. 410—413.
10. Slawinska D., Lichtszeld K., Michalska T. // II-nd Polish. Conf. Luminescence, N. Copernicus Univ. Torun. -1974. -№ 2. -P. 113.
11. Plotnikov I. // Allgemeine Photochem. -1936. -P. 247.
12. Trautz M., Schorigin P., Wissensch A. // Photographie Photochem. -1905. -№ 3. -P. 121.
13. Lenard P., Wolf M. // Ann. Phys. Chem. -1888. -**34**. -P. 948.
14. Опейда И.А., Шендрюк А.Н., Качурин И.О. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -**35**, № 1. -С. 38—44.
15. Schafer F.Q., Buettner G.R. // Free Radicals Biology and Medicine. -2001. -**30**, № 11. -P. 1191—1212.
16. Опейда И.А., Шендрюк А.Н. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**. -С. 713—716.
17. Brunmark A., Cadenas E. // Free Radical Biology and Medicine. -1989. -**7**. -P. 435—477.
18. Roginsky V.A., Pisarenko L.M., Bors W., Michel Ch. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1999. -P. 871—876.
19. Roginsky V., Barsukova T. // Ibid. -2000. -P. 1575—1582.
20. Jarabak R., Harvey R.G., Jarabak J. // Archives of Biochemistry and Biophysics. -1997. -**339**, № 1. -P. 92—98.
21. Heinis T., Chowdhury S., Scott S.L., Kebarle P. // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -№ 110. -P. 400—407.
22. Marks J., Comita P.B., Brauman J.I. // Ibid. -1985. -№ 107. -P. 3718—3726.
23. Fukuda E.K., McIver R.T.Jr. // Ibid. -1985. -**107**. -P. 2291—2297.
24. Alegria A.E., Lopez M., Guevara N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -**92**, № 24. -P. 4965—4968.
25. Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И. // Успехи химии. -1991. -**60**, № 11. -С. 2373—2411.
26. Scurlock R., Rougee M., Bensasson R.V. // Free Radicals Res. Commun. -1990. -**8**. -P. 251—258.
27. DeVries S., Berden J.A., Slater E.S. // FEBS. Lett. -1980. -**122**. -P. 143—148.
28. Sawyer D.T., Valentine J.S. // Acc. Chem. Res. -1981. -№ 14. -P. 393—400.
29. Mochizuki M., Yamazaki S., Kano K. // Biochem. Biophys. Acta. -2002. -№ 1569. -P. 35—44.
30. Сычев А.Я., Исак В.Г. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 12. -С. 1183—1209.
31. Murklund S., Marklund G. // Eur. J. Biochem. -1976. -**47**. -P. 469.
32. Khan A.U., Kasha M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. -1994. -**91**. -P. 12365—12367.
33. Аллабуттаев К.А., Васильев Р.Ф., Вичутинский А.А., Русина И.Ф. // Биоллюминесценция (мат. симп.). -1964. -С. 8.
34. Шендрюк А.Н., Качурин И.О., Опейда И.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1994. -**30**, № 2. -С. 103—107.
35. Нассар М., Николаевский А.Н., Шендрюк А.Н., Опейда И.А. // Доп. НАН України. -2002. -С. 166—171.
36. Lin J.-M., Hobo T. // Anal. Chem. Acta. -1996. -**323**. -P. 69.
37. Lin J.-M., Yamada M. // Anal. Chem. -1999. -**71**. -P. 1760.

Донецкий национальный университет

Поступила 15.12.2008

УДК 541.49:542.97

В.Е. Дюк, А.А. Горлова, В.Г. Маханькова, Г.К. Чеботько, А.Н. Савицкая, В.Н. Кокозей
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗНОМЕТАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$
С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА *

Показано, что разнометалльные соединения $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{MnCl}_4]$ и $[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$ являются эффективными катализаторами реакции разложения пероксида водорода. Активность этих соединений во время реакции существенно уменьшается, что объясняется их разложением под действием реакционной среды. Предложена математическая модель процесса, позволяющая рассчитать эффективные кон-

* Работа выполнена при частичной поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований.