

ЗАРОЖДЕНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ ГИДРОХИНОНА В СИЛЬНОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

И.Д. Одарюк¹, В.В. Одарюк²

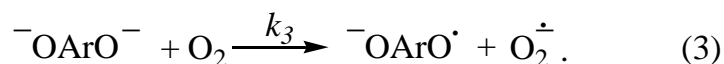
¹Донецкий национальный университет, г. Донецк

²Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

При окислении гидрохинона в сильнощелочных средах основной вклад в процесс окисления вносит реакция прямого взаимодействия бианиона гидрохинона с кислородом. В результате исследования ингибированного аскорбиновой кислотой окисления гидрохинона в сильнощелочной среде хемилюминесцентным и спектрофотометрическим методами установлена константа скорости этой реакции, равная $241 \pm 44 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$.

Ключевые слова: гидрохинон, аскорбиновая кислота, автоокисление, зарождение радикалов, ингибитор, фенолят-ион.

Фенолят-ионы проявляют значительно большую реакционную способность по отношению к молекулярному кислороду, чем их нейтральная форма [1-3]. Согласно теории Маркуса, восстанавливающая способность двухатомных фенолов ($\text{Ar}(\text{OH})_2$), должна возрастать в ряду $\text{HOArOH} < \text{HOArO}^- < ^-\text{OArO}^-$ [3]. Скорость автоокисления двухатомного фенола в водно-щелочной среде будет определяться соотношением констант скоростей реакций (1)-(3) и концентраций анионных форм фенолов:



Значения pK_{a1} для большинства многоатомных фенолов в воде находятся в пределах 9-10, а pK_{a2} примерно на 2 порядка выше [4]. То есть, в интервале pH от кислых до слабощелочных основной формой многоатомного фенола в растворе будет нейтральная, а при pH раствора 8,0 и выше значительно повышаются стационарные концентрации анионных форм фенолов. При переходе в сильнощелочные среды (pH>11) доминирующей становится бианионная форма. Значения

константы скорости реакции бианиона двухатомного фенола с кислородом (k_3) приводятся только для единичных соединений – замещенных *моно*- и *поли*хлорфенилгидрохинонов. Согласно [3], величины k_3 близки для этих фенолов и составляют $2,0 \cdot 10^2$ (М·с)⁻¹. Разница в скоростях автоокисления хлорфенилгидрохинонов, приведенных в данной работе, объясняется в рамках электронно-акцепторных свойств заместителей, изменяющих pK_a и, следовательно, стационарные концентрации бифенолят-ионов. Экспериментально определенные значения k_3 для других двух- и трехатомных фенолов и их производных в научных публикациях не встречаются, что затрудняет оценку степени непродуктивного расходования фенолов в случае применения их в качестве антиоксидантов в водных и водно-щелочных средах. К тому же знание констант скоростей реакций (1)-(3) необходимо для выявления взаимосвязи реакционная способность – структура фенола с целью прогнозирования свойств соединений в сложных системах.

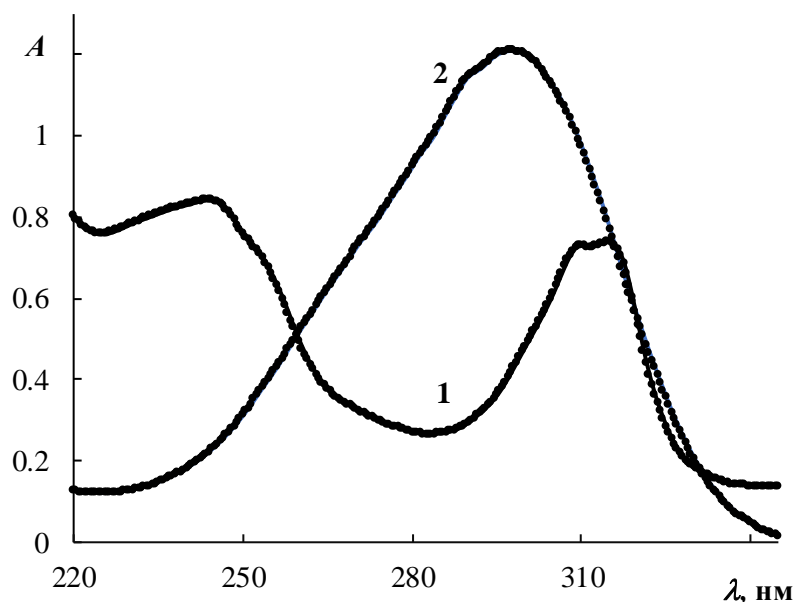
В работе установлено значение k_3 в реакции автоокисления гидрохинона (p -Ar(OH)₂). Для решения этой задачи исследована реакция ингибированного аскорбиновой кислотой окисления гидрохинона в сильнощелочной среде хемилюминесцентным и спектрофотометрическим методами.

Экспериментальная часть. Гидрохинон высокой степени чистоты получали сублимацией. Аскорбиновую кислоту (AscH₂) дважды перекристаллизовывали из 96 % этилового спирта. В качестве буферного использовали раствор, приготовленный из KCl (ос.ч) и KOH (ч.д.а) с pH=12,5 [5]. Измерение pH буферного раствора проводили на иономере И-160 М. Все растворы готовили на бидистиллированной воде непосредственно перед каждой серией опытов. Измерения проводили при температуре 308 К.

Интенсивность хемилюминесценции (ХЛ) измерялась на экспериментальной установке, собранной в научно-исследовательской лаборатории на кафедре биохимии и органической химии Донецкого национального университета. Ее принципиальная схема описана в [6]. Технические характеристики установки проверяли при помощи реакции инициированного азодиизобутиронитрилом окисления кумола молекулярным кислородом [7]. Для исследований использовался реактор барботажного типа. Протекание процесса в кинетической области обеспечивали скоростью подачи воздуха.

Спектрофотометрические измерения проведены на Specord UV-VIS (Германия). Спектральные полосы поглощения гидрохинона и аскорбиновой кислоты частично перекрываются (рис. 1). При недостатке гидрохинона в реакционной смеси можно добиться отсутствия его влияния на величину поглощения аскорбиновой кислоты при $\lambda_{max}=299$ нм. Концентрацию аскорбиновой кислоты и гидрохинона в

реакционной смеси вычисляли с помощью экспериментально установленных коэффициентов экстинкции (ϵ), которые составляют $8,6 \cdot 10^3$ и $6,5 \cdot 10^3$ л/(моль·см) для первого и второго вещества, соответственно.



Р и с . 1. Спектры поглощения аскорбиновой кислоты и гидрохинона в водно-щелочной среде. 1. – $C(p\text{-Ar(OH)}_2)=0,11$ mM; 2. – $C(\text{AscH}_2)=0,15$ mM

Определение ϵ для аскорбиновой кислоты и гидрохинона в сильнощелочных средах представляет значительные сложности из-за высокой скорости окисления, поэтому для вычисления ϵ из реакционной системы удаляли O_2 , барботируя кювету с раствором азотом. В течение всего времени измерения оптической плотности растворов веществ ее снижения не происходило.

Результаты и их обсуждение. Автоокисление гидрохинона в условиях эксперимента осуществляется с высокой скоростью, он полностью расходуется за 15-20 с. Этот процесс сопровождается ХЛ-свечением, закономерности которого описаны в работе [2]. При добавлении ингибитора – аскорбиновой кислоты, на кинетических кривых хемилюминесценции появляются периоды индукции (рис. 2). Этот параметр линейно зависит от концентрации ингибитора (рис. 2).

Достоверно определяемые значения периодов индукции, ошибка при вычислении которых не превышает 10%, фиксируется при соотношении $C_0(\text{AscH}_2)/C_0(p\text{-Ar(OH)}_2) \geq 4$, то есть, когда аскорбиновая

кислота находится в избытке. Это согласуется с высокой скоростью автоокисления гидрохинона в условиях эксперимента.

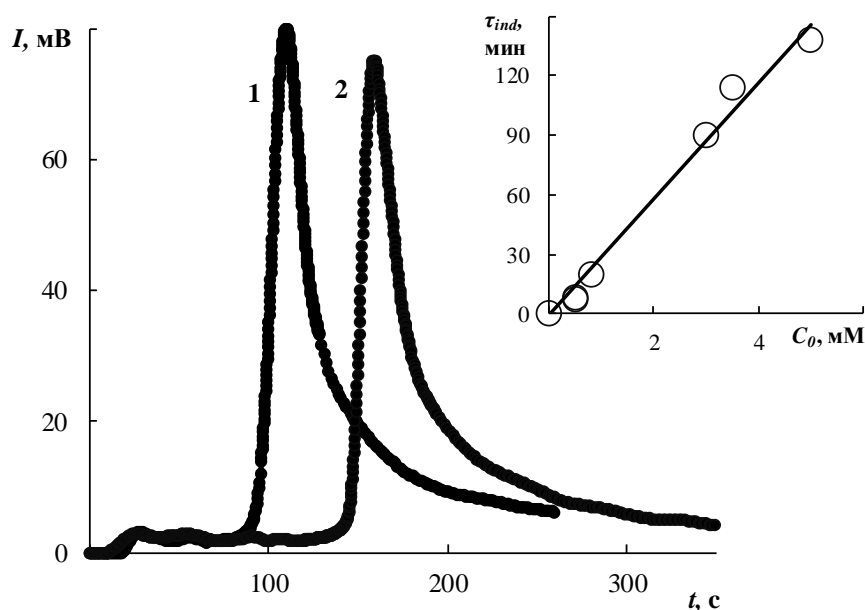


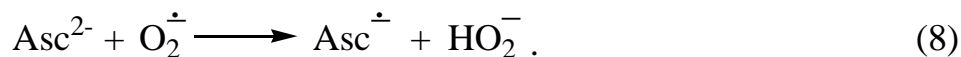
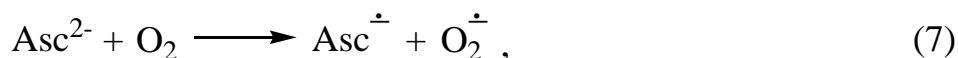
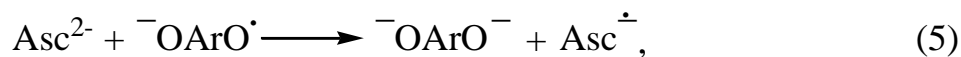
Рис. 2 Кинетические кривые хемилюминесценции в процессе ингибированного аскорбиновой кислотой автоокисления гидрохинона, $C_0(p\text{-Ar}(\text{OH})_2)=0,5\text{мМ}$. 1. – $C_0(\text{AscH}_2)=3,0\text{ мМ}$, 2. – $C_0(\text{AscH}_2)=5,0\text{ мМ}$. На вставке – зависимость периода индукции от концентрации аскорбиновой кислоты

Линейная зависимость τ_{ind} от $C_0(\text{AscH}_2)$ указывает на то, что все образующиеся в реакционной смеси радикалы гибнут на молекулах ингибитора. Аскорбиновая кислота в реакции ингибированного автоокисления гидрохинона расходуется по реакции нулевого порядка со скоростью V_i/f , с образованием дегидроаскорбиновой кислоты (dAsc). Отсюда следует, что скорость зарождения радикалов можно вычислить по уравнению (4) [7].

$$V_i = \frac{f \cdot C_0(\text{AscH}_2)}{\tau_{ind}}, \quad (4)$$

где V_i – скорость зарождения радикалов; f – стехиометрический коэффициент ингибирования; τ_{ind} – период индукции.

В периоде индукции аскорбиновая кислота, может расходоваться в реакциях:



Если принять, что в процессе ингибированного автоокисления гидрохинона аскорбиновая кислота расходуется в реакциях (5)-(6), то значение f будет близко к 2. Следовательно, получим значение скорости зарождения радикалов в реакции (3) бианиона гидрохинона с кислородом равное $3,35 \cdot 10^{-5} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$.

Сделав допущение, что при автоокислении гидрохинона в щелочной среде радикалы зарождаются только по реакции (3), уравнение для k_3 без учета непродуктивного расходования AscH_2 можно записать в виде:

$$k_3 = \frac{V_i \cdot ([\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2})}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_0(p\text{-Ar(OH)}_2) \cdot C(\text{O}_2)}. \quad (9)$$

Если использовать $K_{a1} = 1,23 \cdot 10^{-10}$, $K_{a2} = 9,12 \cdot 10^{-13}$, рассчитанные на основании приведенных в [4] значений pK_a , то вычисленное по уравнению (9) значение k_3 равно $451 (\text{М} \cdot \text{с})^{-1}$. Так как в условиях эксперимента в реакционной смеси присутствует небольшая стационарная концентрация моноанионной формы гидрохинона, необходимо оценить вклад реакции зарождения радикалов (2) в значение k_3 . Предположив, что зарождение радикалов осуществляется по реакциям (2) и (3), получим:

$$k'_3 = \frac{V_i - k_2 \cdot \left(\frac{K_{a1} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} \right) \cdot C_0(p\text{-Ar(OH)}_2) \cdot C(\text{O}_2)}{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_0(p\text{-Ar(OH)}_2) \cdot C(\text{O}_2)}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}}. \quad (10)$$

Используя приведенное уравнение (10) и принимая вычисленное ранее значение k_2 равное $24 (\text{М} \cdot \text{с})^{-1}$ [2], получим значение $k'_3 = 443 (\text{М} \cdot \text{с})^{-1}$. То есть вклад реакции (2) в радикалообразование несущественен, и его можно не учитывать. Вкладом реакции (1) можно пренебречь, так как при данном значении pH стационарная концентрация моноаниона гидрохинона ничтожно мала по сравнению с концентрацией бианиона, а значение k_1 на несколько порядков ниже k_3 . Таким образом, зарождение радикалов при автоокислении гидрохинона

в сильнощелочной среде происходит преимущественно по реакции между бианионом гидрохинона и кислородом.

Скорость автоокисления аскорбиновой кислоты (ее непродуктивное расхождение) в щелочной среде будет достаточно высокой. Это связано с тем, что при pH 12,5 преобладающей формой в реакционной смеси будет Asc^{2-} , реакционная способность которой по отношению к молекулярному кислороду согласно [8] гораздо выше, чем AscH^- . Если скорость реакции (7) будет соизмерима со скоростью реакции (3), то величина $\tau_{ind.}$ будет снижаться, а, следовательно, величина V_i , рассчитанная по уравнению (4) будет завышенной. Поэтому, для корректного определения величины k_3 необходимо учитывать скорость непродуктивного расхождения аскорбиновой кислоты в процессе прямого окисления молекулярным кислородом.

Для выяснения вклада непродуктивного расхождения аскорбиновой кислоты в процесс ингибированного автоокисления гидрохинона в условиях эксперимента были изучены отдельно реакции автоокисления гидрохинона и аскорбиновой кислоты спектрофотометрическим методом.

Кинетическая кривая расхождения аскорбиновой кислоты имеет вид кривой с насыщением и линеаризуется в координатах 1-го порядка при равных начальных концентрациях реагентов – AscH_2 и O_2 (рис. 3). Это объясняется тем, что концентрация O_2 в реакционной смеси постоянна, согласно методике проведения эксперимента.

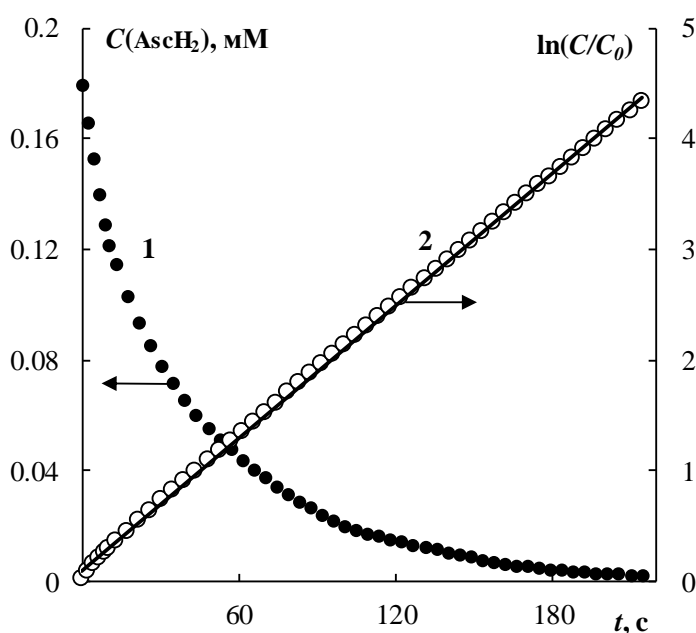
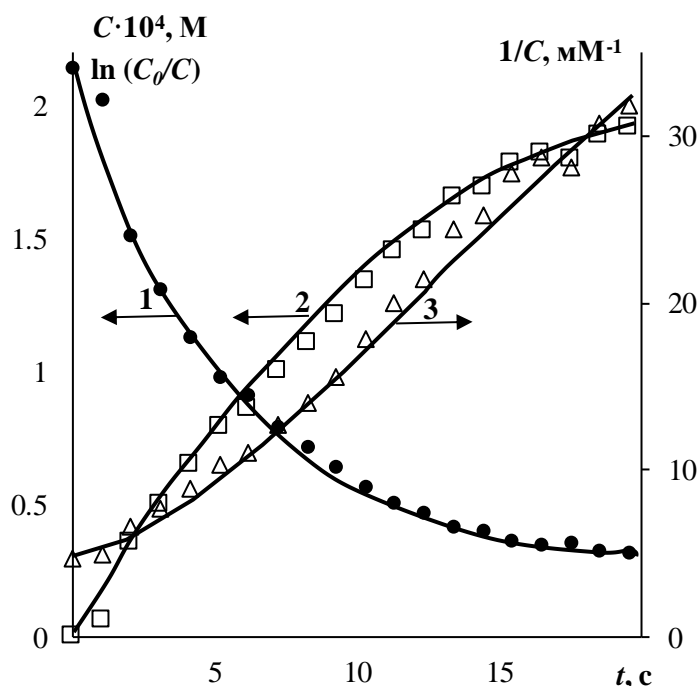


Рис. 3 Автоокисление аскорбиновой кислоты. 1. – Кинетика расхождения AscH_2 ; 2. – Анаморфоза кривой расхождения AscH_2 .

Согласно представленным на рис. 4 данным, порядок реакции окисления гидрохинона дробный и находится в пределах от 1 до 2.



Р и с . 4 Автоокисление гидрохинона. 1. – Кинетика расхождения гидрохинона ($C(p\text{-Ar}(\text{OH})_2)=0,21 \text{ mM}$); 2. – Анаморфоза кривой расхождения $p\text{-Ar}(\text{OH})_2$ в координатах реакции первого порядка; 3. – Анаморфоза кривой расхождения $p\text{-Ar}(\text{OH})_2$ в координатах реакции второго порядка

Начальная скорость процесса составляет $24,1 \text{ мкМ} \cdot \text{с}^{-1}$, что выше скорости расхождения AscH_2 в 6,2 раза. Следовательно, при совместном окислении $p\text{-Ar}(\text{OH})_2$ и AscH_2 вклад реакции непродуктивного расхождения последней должен быть несущественным при $C_0(p\text{-Ar}(\text{OH})_2)/C_0(\text{AscH}_2)] > 2$. Кинетику ингибированного автоокисления гидрохинона изучали по убыли ингибитора (AscH_2) в реакционной смеси при соотношении $C_0(\text{AscH}_2)/C_0(p\text{-Ar}(\text{OH})_2)$ равным 6 и 12, из-за частичного перекрытия полосы поглощения гидрохинона и аскорбиновой кислоты. Если ингибитор в реакционной смеси расходуется по закону нулевого порядка, то кинетическая кривая его расхождения будет линейной, что хорошо согласуется с экспериментом. Из тангенса угла наклона этой прямой можно непосредственно получить значение V_i . В реакции ингибированного окисления для двух значений концентраций гидрохинона (0,022 и 0,012 мМ) при $C_0(\text{AscH}_2)=\text{const}$, скорости

расходования аскорбиновой кислоты составляли $3,45 \text{ мкМ} \cdot \text{с}^{-1}$ и $2,99 \text{ мкМ} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно.

Скорость расходования аскорбиновой кислоты в реакции автоокисления при тех же концентрационных и внешних условиях эксперимента равна $2,6 \text{ мкМ} \cdot \text{с}^{-1}$. В реакции ингибированного окисления гидрохинона этот параметр характеризует скорость непродуктивного расходования ингибитора по реакциям (7) и (8). То есть в этой реакции аскорбиновая кислота расходуется по двум направлениям: восстанавливает феноксильные радикалы до гидрохинона и окисляется молекулярным кислородом. Так как скорость этих процессов в условиях эксперимента соизмеримы, для корректного вычисления значения k_3 необходимо учитывать скорость непродуктивного окисления ингибитора. Следовательно, уравнение для суммарной скорости ингибированного окисления гидрохинона имеет вид:

$$V_{\Sigma} = k_3 \cdot [\text{OArO}^-] \cdot [\text{O}_2] + V^{\text{AscH}_2}, \quad (11)$$

а, отсюда для k_3'' получим

$$k_3'' = \frac{(V_{\Sigma} - V^{\text{AscH}_2}) \cdot ([\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2)}{K_1 \cdot K_2 \cdot C_0(\text{Ar}(\text{OH})_2) \cdot C(\text{O}_2)}. \quad (12)$$

Рассчитанное по уравнению (12) значение константы скорости зарождения радикалов в реакции автоокисления гидрохинона для двух разных начальных концентраций в сильнощелочной среде составило $k_3'' = 241 \pm 44 (\text{М} \cdot \text{с})^{-1}$. Таким образом, константа скорости, вычисленная с учетом непродуктивного расходования аскорбиновой кислоты меньше значения k_3 практически в два раза. Значение k_3'' , полученное в этой работе, для реакции между бианионом гидрохинона и молекулярным кислородом оказалась близкой к значениям констант скоростей реакции бианионов моно- и полихлорфенилгидрохинонов, полученных в работе [3].

Выводы

В работе экспериментально установлено, что в сильнощелочной среде зарождение радикалов при автоокислении гидрохинона протекает по реакции его бианионной формы с кислородом. Влияние взаимодействия нейтральной и моноанионной формы гидрохинона с кислородом на скорость зарождения радикалов в этих условиях несущественно, и его можно не учитывать при вычислении значения k_3 .

Установленная с помощью описанного выше подхода константа скорости зарождения радикалов при окислении гидрохинона по реакции (3), с учетом непродуктивного расходования ингибитора – аскорбиновой кислоты, составила $241 \pm 44 (\text{М} \cdot \text{с})^{-1}$. Эта величина

примерно в два раза меньше той, которая получается при вычислении k_3 без учета расходования ингибитора.

Список литературы

1. Автоокисление фенольных антиоксидантов в водных средах: монография / А.Н. Шендрик, И.Д. Одарюк, Л.В.Каниболоцкая [и др.] Донецк: ДонНУ, 2013. 147 с.
2. Shendrik A.N., Odaryuk I.D., Kanibolotska L.V. [et al.] Radical formation during phenol oxidation in aqueous media // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. P. 414-422.
3. Song Y., Buettner G.R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide // Free Radic Biol Med. 2010. V. 49, No 6. P. 919-962.
4. Dean J. A. Lange's handbook of chemistry. New York: McGraw-Hill Professional, 1999. 1466 p.
5. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс. М.: Мир, 1991. 544 с
6. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / В.Я. Шляпинтох, О.Н. Карпухин, Л.М. Постников [и др.] М.: Наука, 1966. 300 с.
7. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. М.: Наука, 1965. 374 с.
8. Buettner G.R. The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, alpha-tocopherol, and ascorbate // Arch. Biochem. Biophys. 1993. V. 300. P. 535-543.

Об авторах:

ОДАРЮК Иван Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент кафедры биохимии и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», ул. Университетская, д. 24, г. Донецк, ДНР, e-mail: odaryuk.iv@gmail.com

ОДАРЮК Виктория Валентиновна – кандидат химических наук, и.о. научного сотрудника ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 70, e-mail: v.odaryuk@gmail.com

THE RADICAL FORMATION DURING THE HYDROQUINONE AUTOOXIDATION IN THE STRONG ALKALINE MEDIUM

I.D. Odariuk¹, V.V. Odariuk²

¹Donetsk National University, Donetsk

²L.M. I
National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Chemistry

The direct interaction between the dianion of hydroquinone and oxygen has made the major contribution in the process of hydroquinone oxidation in the strong alkaline media. As a result of the investigation of hydroquinone oxidation inhibited by ascorbic acid with chemiluminescence and spectrophotometric methods the rate constant of this reaction has been determined to be equal to $241 \pm 44 \text{ (M}\cdot\text{s)}^{-1}$.

Keywords: *hydroquinone, ascorbic acid, autoxidation, radical formation, inhibitor, phenolate-ion.*