

В. ЧЕКУЛАЕВ, М. ГУБЕРГРИЦ

К МЕХАНИЗМУ ФОТОИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

V. TSEKULAIEV, M. GUBERGRITS. ALKOOLBENSÖÖLSULFONAATIDE FOTOINITSIEERITUD OKSÜDEERIMINE VEES

V. TCHÉKULAYEV, M. GUBERGRITS. ON THE MECHANISM OF ALKYL BENZOSULPHONATES PHOTOINITIATED OXIDATION IN AQUEOUS MEDIA

В настоящем сообщении рассмотрены результаты очередного этапа изучения кинетики и механизма фотоинициированного окисления модельных алкилбензолсульфонатов (АБС) — широко распространенных синтетических ПАВ — в водной среде.

В дополнение к серии линейных АБС с числом атомов углерода в алкильной цепи от 8 до 12 и размещением в ней бензольного кольца в положении 1 нами были синтезированы также два изомера — 2- и 4-додecilбензолсульфонаты, включенные в число объектов исследования.

Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки, в которой в качестве источника УФ-излучения с интенсивностью $\approx 1 \cdot 10^{16}$ квант/мл·с была использована ртутно-кварцевая лампа высокого давления СВД-120А, и методика кинетического исследования описаны в [1]. Эксперимент проведен при комнатной температуре ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) и исходной концентрации реагентов $6,54 \cdot 10^{-5}$ М. Изменение концентрации АБС в реакционной смеси во времени определялось спектрофотометрически на приборе Specord (ГДР) по интенсивности поглощения на волне 224 нм с учетом фона.

В ходе специального наладочно-методического эксперимента установлено, что непосредственное использование азур или метиленового голубого для определения концентрации АБС в реакционной смеси неприменимо, поскольку мешающее влияние некоторых продуктов реакции дает искаженные (завышенные) результаты. Разделение реакционной смеси в тонком слое активной окиси алюминия и последующее определение концентрации АБС с азуром дают результаты, удовлетворительно совпадающие с данными описанного выше спектрофотометрического анализа, и могут быть использованы для макрокинетического определения.

Результаты исследования и их обсуждение

Обработка полученных результатов показывает, что скорость фотоокислительного превращения всех изученных модельных АБС одинакова и их реакционная способность не зависит от размеров алкильного заместителя и положения в нем бензольного ядра. Это явление, несколько

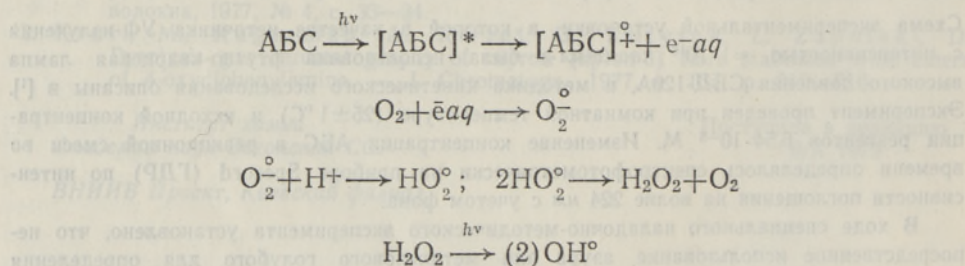
неожиданное, можно объяснить лишь специфическим механизмом фотоокислительного превращения АБС, для установления которого нами было предпринято несколько специальных экспериментов.

В первой их группе предстояло выявить роль синглетно-возбужденного кислорода, которая обычно значительна при фотохимическом превращении ненасыщенных органических соединений. Этот активный окислительный агент O_2^1 образуется при триплет-триплетном взаимодействии возбужденной органической молекулы и кислорода. Использование тушителей синглетного кислорода — азид натрия, триэтиламина — в описанном эксперименте показало, что наличие их не отражается на скорости превращения АБС. Окисление тех же модельных АБС в тяжелой воде (в этой среде время жизни O_2^1 примерно в 10 раз больше, чем в обычной воде) также не сопровождалось изменением скорости их превращения.

Таким образом, активное участие синглетно-возбужденного кислорода в фотониницированном окислении изучаемых молекул и присущий ему специфический механизм превращения в данном случае исключаются.

На рис. 1 охарактеризовано изменение кинетики фотоокислительного превращения одного из модельных АБС (его замедления) в присутствии эквимольной добавки аскорбиновой кислоты — известного эффективного акцептора анион-радикала кислорода $O_2^{\circ-}$ [2]. Последний образуется в данной системе предположительно вследствие образования из возбужденной молекулы АБС ее катион-радикала и гидратированного электрона, эффективно захватываемого молекулярным кислородом.

Анион-радикал кислорода быстро протонирует (при $pH \approx 5$) и рекомбинирует с образованием перекиси водорода, которая способна подвергаться фотохимическому разложению с формированием активных окислителей — гидроксильных радикалов. Сумма этих явлений описывается предположительно схемой:



Таким образом, есть основание полагать, что основой фотониницированного окисления АБС являются взаимодействие его молекулы со свободными гидроксильными радикалами и протекание реакции ее гидроксирования. Экспериментальным подтверждением этому предположению является замедление превращения АБС при соокислении с *n*-нитрозодиметиланилином (*n*-НДМА) — специфичным акцептором OH° -радикалов [3] (см. рис. 2). Другим свидетельством участия гидроксильных радикалов в изучаемых реакциях АБС является эксперимент по их фотоокислению в среде этанола — также известного акцептора этих активных окислителей. Из данных, представленных на рис. 3, следует, что скорость фотоокисления АБС в этаноле значительно ниже, чем в водной среде, и она линейно снижается по мере увеличения доли этанола в его смеси с водой.

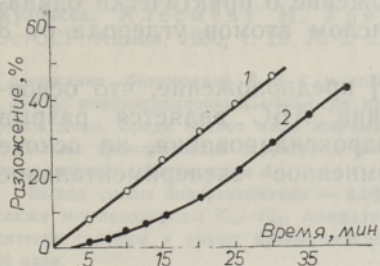


Рис. 1. Кинетика фотодеградации *n*-нонилбензолсульфоната при исходной концентрации $6,54 \cdot 10^{-5}$ М. 1 — без аскорбиновой кислоты, 2 — в присутствии эквимольного количества аскорбиновой кислоты.

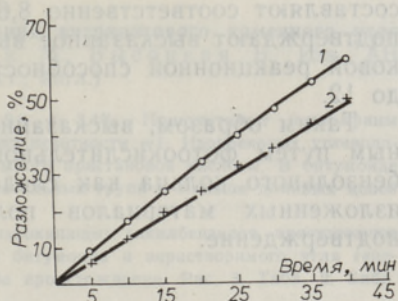


Рис. 2. Кинетика фотоокисления *n*-нонилбензолсульфоната в воде при исходной концентрации $6,54 \cdot 10^{-5}$ М. 1 — без добавки *n*-НДМА, 2 — в присутствии эквимольного количества *n*-НДМА.

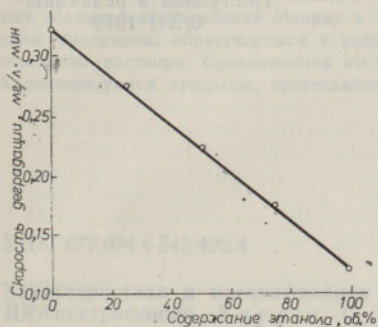


Рис. 3. Зависимость скорости фотоокисления *n*-нонилбензолсульфоната от содержания этанола в смеси с водой.

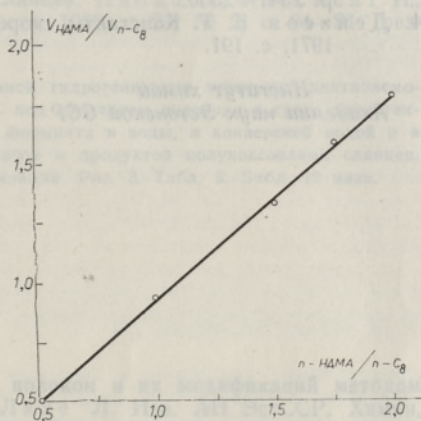


Рис. 4. Зависимость соотношения скоростей фотодеградации *n*-НДМА и *n*-октилбензолсульфоната от соотношения их концентраций при соокислении в H_2O_2 .

В последующей серии экспериментов оценена количественно высокая реакционная способность АБС во взаимодействии со свободными гидроксильными радикалами. Основой ее явилось изучение соокисления АБС и *n*-НДМА в облучаемом $0,2$ М водном растворе H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{OH}^\bullet$). Тангенс угла наклона прямой на рис. 4 представляет собой отношение констант скорости взаимодействия генерируемых гидроксильных радикалов с *n*-НДМА и АБС и равен $0,875$. Соответственно, константа скорости взаимодействия *n*-октилбензолсульфоната с радикалами OH^\bullet равна $8,57 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, поскольку аналогичная константа для *n*-НДМА, как известно из [4], составляет $7,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Индукционное влияние алкильного заместителя на реакционную способность АБС в изученном взаимодействии с гидроксильными радикалами, судя по данным дополнительного эксперимента, невелико и затухает по мере удлинения парафиновой цепи. Так, скорости фотоинициируемого окисления *n*-толуол-, кумол- и октилбензолсульфонатов

составляют соответственно 8,67; 10,00 и $10,05 \cdot 10^{-7}$ М/мин. Эти факты подтверждают высказанное выше предположение о практически одинаковой реакционной способности АБС с числом атомов углерода от 8 до 12.

Таким образом, высказанное нами в [1] предположение, что основным путем фотоокислительного превращения АБС является разрыв бензольного кольца как следствие его гидроксилирования, на основе изложенных материалов получило несомненное экспериментальное подтверждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чекулаев В. Фотониницированное окисление линейных алкилбензолсульфонатов в водной среде. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 217—219.
2. Афанасьев И. Б. Анион-радикал кислорода O_2^- в химических и биологических процессах. — Успехи химии, 1979, т. XVIII, вып. 6, с. 976—1014.
3. Kraljić, I., Trumbore, C. N. *p*-Nitrosodimethylaniline as an OH° radical scavenger in radiation chemistry. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, June 20, p. 2547—2550.
4. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971, с. 191.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/XII 1979