

## Разложение пероксида водорода гель-иммобилизованными катализаторами

### Hydrogen peroxide decomposition by gel-immobilized catalysts

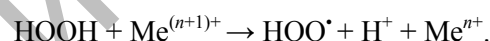
Мусабаева Б.Х.

Семипалатинский государственный университет им. Шакарима (E-mail: ucdo-semgu@mail.ru)

Матрицасына полиэтиленимин-металл ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) кешені иммобилденген полиакриламид гидрогельдері зерттелген. Олардың сутек пероксидінің ыдырау реакциясында катализдік белсенділігін зерттеу нәтижелері жалпыланған. Сутек пероксиді екі сатыда ыдырайды. Бірінші сатыда реакция ісіну аймағында өтеді, сонан соң катализатор толық гомогенденеді де, реакция жылдамдығы бірден артады. Гель-иммобилденген ПМК тұрақтылығы төмен катализаторлар болып табылады, максималды катализдік белсенділік алғашқы екі циклда байқалады, сонан соң күрт төмендейді. Сутек пероксидінің конверсия дәрежесі гель-иммобилденген катализаторды қайта пайдаланғанда артады.

Poly(acrylamide) hydrogels, with immobilized by poly(ethyleneimine)-metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) complexes matrix were investigated. The studying results of their catalytic activity in decomposition reaction of hydrogen peroxide are generalized. The decomposition process of hydrogen peroxide occurs in two stages. At the first stage reaction proceeds in the field of swelling, then there is a full homogenization of the catalyst and at once speed of reaction increases. Gel-immobilized PMC are less stable catalysts, the maximum catalytic activity is shown at first two cycles then sharply falls. Degree of conversion of hydrogen peroxide increases at a reuse of gel-immobilized catalysts.

О свойствах гидрогелей на основе полиакриламида и иммобилизованных комплексов полиэтиленимин–металл (набухание в воде, стимулчувствительные свойства) сообщалось ранее [1, 2]. В данной статье излагаются результаты исследования каталитической активности указанных гидрогелей. Удобной модельной реакцией для изучения различных окислительно-восстановительных процессов, в том числе и ферментативных, является жидкофазное разложение пероксида водорода. Разложение пероксида водорода в присутствии ионов переходных металлов протекает в соответствии со схемой Габера-Вейсса [3] по цепному механизму, согласно которому пероксид водорода выступает попеременно как окислитель или восстановитель в реакции с восстановленной и окисленной формами металлов:



Эффект катализа связан с чередованием этих двух реакций — постоянством соотношений валентных форм переходного металла в ходе процесса. В свою очередь, количественные соотношения зависят от активности окисленной и восстановленной форм иона металла в реакции с пероксидом водорода и другими продуктами реакционной среды [3].

Каталитическая активность гидрогелей в реакции разложения пероксида водорода представлена в таблице.

Т а б л и ц а 1

Каталитические свойства гидрогелей

Катализатор*	Коэффициент набухания, г/г	Скорость разложения, мл/мин	Скорость разложения на вторые сутки, мл/мин
1	2	3	4
ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$	13,55	1,44	1,68
ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$	–	10,75	0,34
ПАА/ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$	17,71	1,93	2,49
ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$	–	2,66	0,96
ПАА/ПЭИ- $\text{Co}^{2+}$	12,91	0,56	0,58
ПАА/ПЭИ- $\text{Ni}^{2+}$	17,34	0,42	0,64
ПАА/ПЭИ- $\text{Fe}^{3+}$	25,07	1,17	2,35

1	2	3	4
ПАА/ПЭИ-Mn <sup>2+</sup>	11,15	0,26	0,68
ПАА/ПЭИ-Pd <sup>2+</sup>	10,98	0,32	0,96
ПАА	14,35	0,07	0,16
ПЭИ	–	0	–

\*Примечание. ПАА — полиакриламид; ПЭИ — полиэтиленмин.

Разложение пероксида водорода гель-иммобилизованными катализаторами (ПАА/ПЭИ-Cu<sup>2+</sup>, ПАА/ПЭИ-Cr<sup>3+</sup>) происходит в два этапа. На первой стадии процесс соответствует области набухания гидрогеля, а кривая разложения имеет S-образный характер. На второй стадии реакция протекает в гомогенной области и имеет типичную лэнгмюровскую кривую [4, 5]. Характерной особенностью для всех изученных систем является наличие области набухшего гидрогеля и его полной гомогенизации, приводящей к умеренному изменению и резкому увеличению скорости разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Это связано с тем, что на первой стадии гель постепенно набухает и активные центры, роль которых играют ПЭИ-Cu<sup>2+</sup> (ПЭИ-Cr<sup>3+</sup>), становятся доступными для молекул субстрата. На следующей стадии скорость реакции резко возрастает вследствие легкой доступности активных центров для молекул пероксида водорода в объеме полностью набухшего геля.

По всей видимости, снижение скорости выделения кислорода в начальный момент времени для гель-иммобилизованных ПМК, прежде всего, связано с влиянием полимерной матрицы. Как известно из [3], при формировании полимер-металлический комплекс приобретает форму клубка. В процессе синтеза макромолекулярные клубки инкапсулируются в поры гидрогеля. Для достижения каталитически активных центров молекулам субстрата требуется определенное количество времени.

В отличие от гомогенных систем в гидрогеле активные центры находятся как на поверхности, так и внутри полимерной матрицы. В первый момент процесс распада H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> осуществляется интенсивно на активных центрах, расположенных на поверхности геля, затем реакция замедляется вследствие ограниченной доступности ионов металлов, расположенных внутри сетки и макромолекулярных клубков.

Высокая каталитическая активность проявляется при повторном использовании гомогенизованных катализаторов (через сутки), причем во всех случаях она возрастает в 2–4,5 раза по сравнению с исходным значением (рис. 1). Причиной тому может быть своего рода конформационная и конфигурационная «настройка» активных участков катализатора по отношению к молекулам субстрата.

Одной из наиболее важных характеристик катализаторов является их стабильность. Косвенным доказательством стабильной работы катализатора является возможность использования одной и той же его навески многократно. Гель-иммобилизованные ПМК являются малостабильными катализаторами, максимальная каталитическая активность проявляется при первых двух циклах, после чего резко падает. Например, для катализаторов ПАА/ПЭИ-Cu<sup>2+</sup> и ПАА/ПЭИ-Cr<sup>3+</sup> число каталитических циклов (TON) на 1 атом меди и хрома соответственно составляет 612 и 732. Теоретическое количество кислорода, образующееся при полном разложении пероксида водорода, составляет 97,8 мл. Для ПАА/ПЭИ-Cu<sup>2+</sup> степень разложения пероксида водорода при первом использовании навески составляет всего 22 %, а при повторном — 86 %, для ПАА/ПЭИ-Cr<sup>3+</sup> первоначальное значение конверсии соответствует 48 %, повторное использование катализатора показывает высокую конверсию пероксида водорода — 90 % (рис. 1).

Возможно, на первых двух стадиях происходит разрушение пространственной сетки гидрогеля вследствие окислительной деструкции и высвобождение ПМК в реакционную среду. Дальнейшее уменьшение скорости каталитической реакции является следствием разрушения координационных связей между ионами металлов и полимерными лигандами. На это указывает изменение цвета реакционной среды на третий и последующие циклы [4].

Сравнение каталитической активности отдельных компонентов (ПАА, ПЭИ, Cu<sup>2+</sup>) и полимер-металлических комплексов (ПЭИ-Cu<sup>2+</sup>, ПАА/ПЭИ-Cu<sup>2+</sup>) показывает, что скорость разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изменяется в следующей последовательности: ПЭИ-Cu<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > ПАА/ПЭИ-Cu<sup>2+</sup> (рис. 2). ПАА и ПЭИ практически не разлагают H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

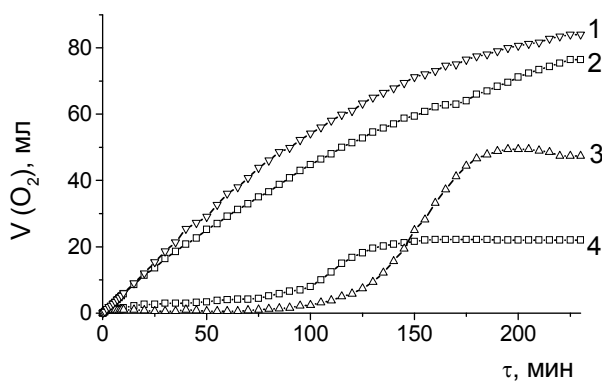


Рис. 1. Изменение скорости разложения  $H_2O_2$  в присутствии свежеприготовленного катализатора (3, 4) и через сутки (1, 2). ПAA/ПЭИ- $Cu^{2+}$  (2, 4); ПAA/ПЭИ- $Cr^{3+}$  (1, 3)

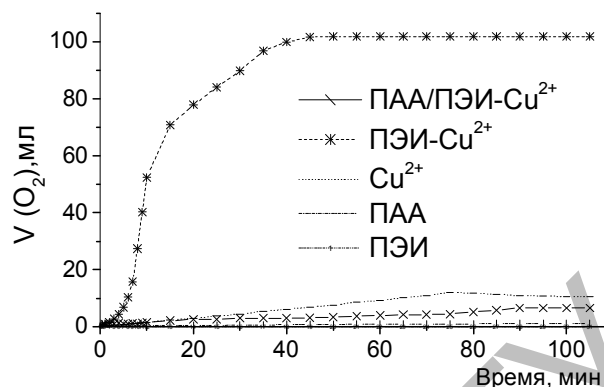


Рис. 2. Скорость разложения  $H_2O_2$  под действием отдельных компонентов и полимерметаллических комплексов

Гомогенный катализатор ПЭИ- $Cu^{2+}$  сначала проявляет очень высокую активность, т.е. полное разложение пероксида водорода наступает через 40 мин. Однако через сутки его активность падает почти в 2 раза. Это может быть связано с частичным разрушением полимерметаллического комплекса, приводящим к уменьшению каталитической активности ПЭИ- $Cu^{2+}$ .

С целью выяснения химической стойкости гидрогель-иммобилизованных катализаторов в среде  $H_2O_2$  изучено поведение ПAA в 5–30 %-ных растворах пероксида водорода (рис. 3). Как видно из гистограммы, гидрогелевая сетка полностью разрушается в 20–30 %-ных растворах пероксида водорода через одни сутки, в 10–15 %-ных — через 2–3 суток и сохраняет стабильность в 5 %-ном растворе пероксида водорода в течение 6-ти суток. Гомогенизация гидрогелевой матрицы, по-видимому, связана с разрушением межцепных сшивок, роль которых играет N,N-метилденбисакриламид.

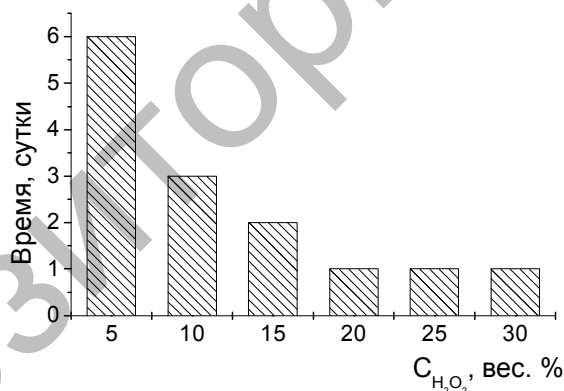
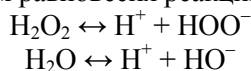


Рис. 3. Гистограмма влияния концентрации  $H_2O_2$  на разрушение ПAA

Изучено влияние pH реакционной среды на каталитические свойства гель-иммобилизованных ПМК. Для этих целей использовались стандартные буферные растворы со значениями pH 1,65; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18; 12,45. Благодаря наличию буферной емкости постоянство pH поддерживалось на протяжении всего каталитического процесса. Результаты полностью коррелируют с зависимостью коэффициента набухания сетки гидрогеля от pH [2]. Во-первых, это обусловлено изменением размеров пор при различном значении pH, что дает возможность регулировать системой по принципу «on and off». В щелочной среде поры матрицы геля раскрываются и доступ субстрата к каталитическим центрам облегчен, в кислой среде каталитическая активность образцов изменяется незначительно. Во-вторых, увеличение скорости разложения пероксида водорода с ростом концентрации гидроксильных ионов может быть объяснено сдвигом равновесия реакции диссоциации пероксида водорода



в сторону ее диссоциации.

Таким образом, в результате экспериментов установлено, что ПМК, иммобилизованные в матрицу полиакриламидного гидрогеля, каталитически разлагают пероксид водорода, что сопровождается гомогенизацией гидрогелевой матрицы.

### References

1. *Musabaeva B.Kh.* Properties of hydrogels consisting of poly(acrylamide) and poly(ethyleneimine)-metal complexes. Communication 1. Water swelling of hydrogels // Vestnik of KarSU. Series Chemistry. — 2009. — № 3(55). — P. 92–96.
2. *Musabaeva B.Kh.* Properties of hydrogels consisting of poly(acrylamide) and poly(ethyleneimine)-metal complexes. Communication 2. Stimuli-sensitive properties of hydrogels // Vestnik of KarSU. Series Chemistry. — 2009. — № 3(55). — P. 97–101.
3. *Pomogailo A.D.* Catalysis by immobilized complexes. — М.: Nauka, 1991. — 448 p.
4. *Dolya N.A., Musabaeva B.Kh. et al.* Synthesis and characterization of semi-interpenetrating system hydrogel-linear polymer. Communication 2. Hydrogen peroxide decomposition by hydrogel-immobilized complex polyethyleneimine-copper (II) // Amanzholov readings-2007: International scientifically-practical conference papers. — Ust Kamenogorsk, 2007. — P. 98–101.
5. *Dolya N.A., Yashkarova M.G. et al.* Synthesis and characterization of semi-interpenetrating system hydrogel-linear polymer. Communication 4. Studying of catalytic properties of hydrogel-immobilized complexes of polyethyleneimine-metal in reaction of hydrogen peroxide decomposition // Modern tendencies of development of science in Central Asia. — Abstr. of III International scientific conference. — Almaty, 2007. — P. 160–162.

УДК 543:541.1

## Синтез и химическая модификация 2,4-динитрохлорбензола эфирами фосфористой кислоты

## Synthesis and chemical modification of 2,4-dinitrochlorobenzene with phosphorous acid

Салькеева Л.К.<sup>1</sup>, Шибаяева А.К.<sup>1</sup>, Нурмаганбетова М.Т.<sup>1</sup>,  
Жумагулова Г.М.<sup>1</sup>, Салькеева А.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: Lsalkeeva@mail.ru);

<sup>2</sup>Карагандинский государственный технический университет

2,4-Динитрохлорбензолдың фосфорлы қышқыл эфирлерімен синтезі мен химиялық модификациясы химиялық қосылыстарды зерттеу бағытында, синтез үшін аса практикалық және теориялық қызығушылық тудырады. Қосылыстың комплекстүзу қасиетін бағалау үшін мыс комплексонаттары негізіндегі синтезі, арилорынбасылған, соның ішінде жаңа биологиялық белсенді қосылыс болып табылатын алкилфосфон қышқылын алу әдістері қарастырылған.

The investigations directed on establishment of peculiarities of chemical modification of 2,4-dinitrochlorobenzene with esters of phosphorous acid for the synthesis of the most important in practice chemical compounds are of considerable practical and theoretical interest. Attempt of the synthesis of copper's complexonates on its base was made for the evaluation of complexing ability of the compound. The method of obtaining aryl-substituted alkyl-phosphonic acids among which the search of novel biologically active compounds is the most perspective was considered.

За почти двухвековую историю органической химии создано более десяти миллионов индивидуальных веществ. Синтез новых органических соединений приобретает все более широкий размах, что диктуется, прежде всего, необходимостью решения фундаментальных задач: например, выявление связи химической структуры веществ с их реакционной способностью. Но не в меньшей степени быстрое развитие органической химии обеспечивается практическими потребностями общества. Одной из таких потребностей является наличие арсенала доступных, надежных и эффективных лекарственных препаратов для профилактики и лечения заболеваний человека.

В настоящее время одной из актуальных задач тонкого органического синтеза в Казахстане является создание оригинальных отечественных фармакологически активных веществ. В то же время в