

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕДИЦИНА И БИОЛОГИЯ**

УДК 546.15:577.32]:57.081

**ГИДРАТИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОН КАК ИНИЦИАТОР ОБРАЗОВАНИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТА И УЛЬТРАЗВУКА****В. А. Игнатенко, А. В. Лысенкова, В. А. Филиппова****Гомельский государственный медицинский университет**

Гидратированный электрон, который является самым сильным восстановителем и самым простым нуклеофильным агентом, в эксперименте получали в системе, состоящей из бензола или ксилола, наложенных на водный раствор калий йода, под действием УФ при непрерывном встряхивании и перемешивании смеси, а также под действием УЗ. Образование молекулярного йода происходит за счет взаимодействия КJ с кислородными радикалами и водород пероксидом, которые образуются при взаимодействии гидратированного электрона с кислородом воздуха. Использование триптофана показано, что под действием УФ и УЗ происходит разрыв индольного кольца, аналогично и для ароматики, и возникает гидратированный электрон. При помощи различных лигандов, спирта,  $\text{NaNO}_2$  и дитионита показана роль гидратированного электрона в образовании молекулярного йода. Представлена схема получения молекулярного йода.

**Ключевые слова:** ультрафиолет, ультразвук, гидратированный электрон, кислородные радикалы — гидроксильный радикал, супероксид радикал, водород пероксид, водород радикал, молекулярный йод, этиловый спирт.

**THE HYDRATED ELECTRON AS THE INITIATOR  
OF MOLECULAR IODINE PRODUCTION UNDER THE EFFECT OF UV AND US****V. A. Ignatenko, A. V. Lysenkova, V. A. Filippova****Gomel State Medical University**

The hydrated electron that is the most powerful reducing agent and the most simple nucleophilic reagent, was generated experimentally in a two phase system composed of benzene or xylitol (one phase) and aqueous potassium iodide solution (another phase), when exposed to ultra violet or ultra sonic under permanent stirring and shaking of the mixture. Molecular iodine was prepared at the result of KI reaction with oxygen radicals and hydrogen peroxide that were generated when hydrated electrons were treated by atmospheric oxygen. Using tryptophan as a substrate we proved that indole ring undergoes bond cleavage when exposed to UV or US, and this process resulted in production of the hydrated electrons. The role of hydrated electrons in molecular iodine elimination was developed with the help of different ligands, alcohols,  $\text{NaNO}_2$  and dithionate. The scheme of molecular iodine preparing is represented.

**Key words:** ultraviolet, ultrasonic, hydrated electron, oxygen radicals, hydroxyl radical, superoxide radical, hydrogen peroxide, hydrogen radical, molecular iodine, ethyl alcohol.

Для объяснения механизмов окислительно-восстановительных реакций в жидкой фазе, связанных с переносом электрона, широко используют предположение о существовании активной частицы — сольватированного электрона, который отличается по свойствам от свободного электрона.

Впервые предположение об образовании сольватированного электрона было высказано в 1908 г. К. Краусом. Он предсказал (позже это было подтверждено), что при растворении щелочных металлов в аммиаке образуется катион металла и сольватированный электрон.

Образование сольватированного электрона можно объяснить следующим образом. Свободный электрон, возникший в среде, поляризует ее и тем самым превращает среду в свою ловушку. Из-за высоких масс ядер по сравнению с массой

электрона возникающая система является инерционной. Поле электрона поддерживает поляризацию среды в стационарном состоянии. Вследствие этого образуется довольно устойчивая система, состоящая из электрона, окруженного поляризованными молекулами среды. Кроме того, сольватированный электрон может образоваться за счет захвата электрона полостями, которые расположены между молекулами растворителя.

В средах с малой диэлектрической проницаемостью электростатическое взаимодействие электронов с положительными ионами сильнее, чем взаимодействие с неполярными молекулами. Электроны быстро рекомбинируют с положительными ионами, поэтому сольватация и стабилизация электронов в неполярных средах незначительна. В полярных жидкостях, характеризующихся высокой диэлектрической про-

нищаемостью, кулоновское поле положительных ионов ослаблено средой, а взаимодействие электрона с дипольными молекулами растворителя достаточно велико. Дипольные молекулы ориентируются вокруг электрона и образуют сольватированный электрон. Расчеты показывают, что электрон сольватируется группой из 4–8 молекул растворителя.

Сольватированный или гидратированный электрон является самым сильным восстановителем и самым простым нуклеофильным реагентом.

#### Материал и метод

Первая экспериментальная модель образования гидратированного электрона под действием ультрафиолета (УФ) представляла раствор бензола или ксилола, наслоенный на воду. Данная смесь подвергалась действию ультрафиолета через кварцевое стекло. Всю систему встряхивали, при этом происходило перемешивание жидкостей и обогащение смеси воздухом. Действие гидратированного электрона контролировали по появлению молекулярного йода в водном растворе спектрофотометрическим методом при длине волны, равной 350 нм. Смесь готовили следующим образом: в стеклянный цилиндрический сосуд наливали 0,3 М раствор КJ и ароматическое вещество (бензол или о-ксилол), сосуд плотно закрывали кварцевым стеклом и помещали в механический встряхиватель под включенную ультрафиолетовую лампу мощностью 0,003 Вт в УФ области облучения.

Для второй модели раствор КJ различных концентраций помещали в прозрачную кювету, находящуюся в кюветном отделении фотометра КФК-3 в режиме термостатирования. Объем исследуемой пробы 11 мл. Излучающая голов-

ка ультразвукового аппарата через крышку кюветного отделения погружалась на 4 мм ниже поверхности раствора в кювете.

Для опыта использовали ультразвук частотой 880 кГц, интенсивностью 1 Вт/см<sup>2</sup>, площадь излучения — 0,785 см<sup>2</sup>. Ультразвук (УЗ) действовал на содержимое кюветы.

Количество образовавшегося под действием УЗ или УФ молекулярного йода определяли фотометрическим методом по оптической плотности при длине волны 350 нм на 5, 10, 20, 30, 40, 60 минутах действия ультразвука или ультрафиолета. Аналогично определяли образование йода под действием УЗ или УФ при добавлении в раствор КJ различных лигандов, спирта, NaNO<sub>2</sub> и дитионита.

Раствор триптофана облучали УЗ частотой 880 кГц, интенсивностью 2 Вт/см<sup>2</sup> в стеклянном сосуде при охлаждении термостатирующей жидкостью. Спектр флуоресценции триптофана определяли на спектрофлуориметре Aminco-Bowman. Дезаминирование и декарбоксилирование контролировали спектрофотометрическим методом по нингидриновой реакции после прогревания пробы с нингидрином при температуре 100 °С в течение 5–10 минут.

Влияние различных веществ (NaNO<sub>2</sub>, этанола, дитионита) на образование молекулярного йода под действием УЗ и УФ контролировали спектрофотометрически.

В данной работе использовали химические реактивы: КJ, NaNO<sub>2</sub>, триптофан, нингидрин, спирт ректификат, бензол или о-ксилол, дитионит (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

#### Результаты и их обсуждение

Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Кинетика образования молекулярного J<sub>2</sub> из водного раствора КJ (УЗ) или (УФ)

Водный раствор КJ концентрации	Оптическая плотность полученного молекулярного J <sub>2</sub> на λ = 350 нм						
	0 мин	5 мин	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	60 мин
0,03 М + УЗ (ультразвук)	0	0,015	0,030	0,060	0,085		
0,06 М + УЗ	0	0,022	0,055	0,100	0,150		
0,09 М + УЗ	0	0,035	0,075	0,145	0,215		
0,12 М + УЗ	0	0,040	0,080	0,160	0,240		
0,18 М + УЗ	0	0,030	0,065	0,120	0,180		
0,09 М + 2,5 Мэт (этанола) + УЗ	0	0	0	0,040	0,080		
0,12 М + 2,5М эт + УЗ	0	0	0	0,050	0,095		
0,18 М + 2,5М эт + УЗ	0	0	0	0,035	0,065		
0,12 М + NaNO <sub>2</sub> 0,01 М + УЗ	0	0,115	0,13	0,145	0,160		
0,12 М + NaNO <sub>2</sub> 0,01 М + 2,5 Мэт + УЗ	0	0,015	0,065	0,080	0,100		
0,12 М + NaNO <sub>2</sub> 0,03 М + 2,5 Мэт + УЗ	0	0	0,005	0,01	0,015		
0,12 М + дитионит + УЗ	0	0	0	0	0		
0,3 М + УФ (ультрафиолет)	0		0,030	0,055		0,080	0,095
0,3 М + о-ксилол (бензол) + УФ	0		0,110	0,210		0,305	0,400
0,3 М + о-ксилол + 2,5 Мэт + УФ	0		0	0,050		0,100	0,140
0,3 М + дитионит + УФ	0		0	0		0	0

Относительная ошибка во всех экспериментах не превышает 5 %.

В водном растворе КJ под действием УФ образуется молекулярный йод ( $J_2$ ), имеющий максимум поглощения на  $\lambda = 350$  нм. Наличие йода качественно подтверждено реакцией с крахмалом по его посинению.

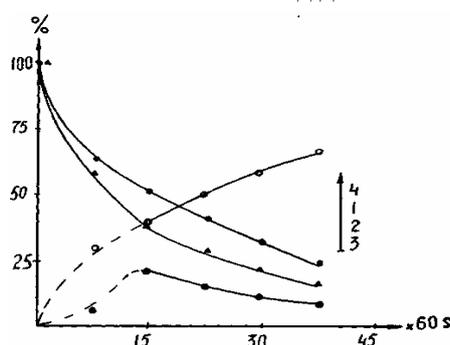
При облучении УФ системы, состоящей из слоя водного раствора КJ и слоя ароматического вещества, в водном растворе образуется  $J_2$ , концентрация которого в 3–4 раза больше, чем в отсутствие ароматического вещества. При использовании о-ксилола в качестве ароматического вещества происходит образование йод-производных ксилола, имеющих розовую окраску. Аналогичное соединение образуется и при

взаимодействии водного раствора молекулярного йода (кристаллического йода) с о-ксилолом.

Под действием УЗ в кювете происходит образование молекулярного йода. Выделение молекулярного йода доказывает его качественная реакция с крахмалом, в результате которой раствор синее.

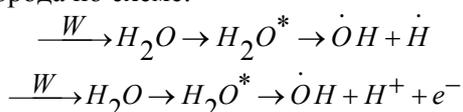
Для подтверждения влияния на бензольное кольцо УФ и УЗ оценивали кинетику дезаминирования и декарбоксилирования триптофана, а также разрыв индольного кольца нингидриновым и флюориметрическим методами.

Наряду с дезаминированием в триптофане происходит разрыв индольного кольца, наблюдаемое флюориметрически, а также образование продукта изменения аминокислоты под действием ультразвука (рисунок 1).

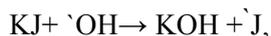


**Рисунок 1** — Кинетика превращения триптофана — дезаминирование, разрыв индольного кольца, образование продуктов изменения триптофана при действии ультразвука частотой 880 кГц, интенсивностью 2 Вт/см<sup>2</sup>. Концентрация аминокислоты  $2 \times 10^{-4}$  М, фосфатный буфер pH — 6.8: 1 — по нингидрину; 2 — по флюорисценции ( $\lambda$ -возбуждения 290 нм,  $\lambda$ -флюорисценции 350 нм); 3 — продукт с разрушенным индольным кольцом и отщепленной аминогруппой (1–2); 4 — продукт без аминогруппы (исходная концентрация минус 1, в относительных единицах)

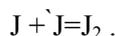
Известно, что, распространяясь в среде, ультразвуковые волны оказывают на нее действие как носитель энергии. Поглощенная  $H_2O$  энергия приводит к образованию радикалов кислорода по схеме:



Следовательно, гидроксильный радикал ( $\dot{O}H$ ), как и другие активные частицы, образуются при действии УЗ на воду [1, 2]. Образование молекулярного йода происходит по реакции:



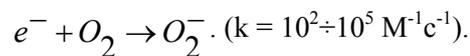
а затем:



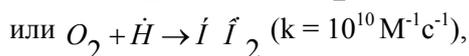
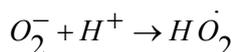
При увеличении концентрации калий йодида до 0,18 М наблюдаем уменьшение выхода молекулярного йода, вызванное как перехватом КJ всех образовавшихся гидроксильных радикалов, так и взаимодействием КJ с радикалом водорода и растворенным кислородом.

Механизм образования молекулярного йода можно объяснить возникновением гидрати-

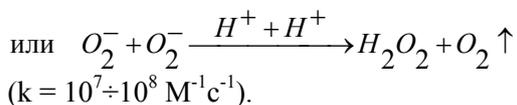
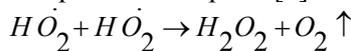
рованного электрона с последующим образованием свободных радикалов кислорода и водород пероксида при наличии растворенного в воде кислорода при действии УФ на систему, состоящую из ароматического вещества, наложенного на водный раствор КJ. Под действием УФ происходит отрыв электрона от ароматического вещества, который во время встряхивания через границу раздела между ксилолом и водным раствором КJ попадает в воду. Образовавшийся электрон может взаимодействовать с водой, и тогда появляется гидратированный электрон, который может существовать в водной среде до 600 миллисекунд [3]. Аналогичный процесс может происходить и при действии УЗ на воду. В этом случае при наличии в растворе молекул кислорода вероятен процесс образования супероксида по реакции:



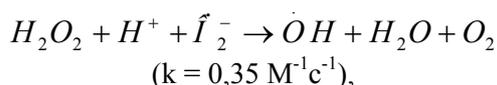
В свою очередь  $O_2^- \cdot$ , взаимодействуя с  $H^+$ , образует супероксид:



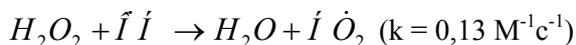
которые, взаимодействуя друг с другом, образуют перекись водорода [4]:



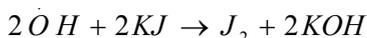
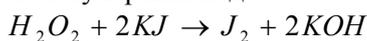
$H_2O_2$  может инактивироваться при взаимодействии с  $O_2^-$ :



образуя гидроксильный радикал  $\dot{O}H$ , или с  $\dot{O}H$ , образуя супероксид  $\dot{I} \dot{O}_2$ :

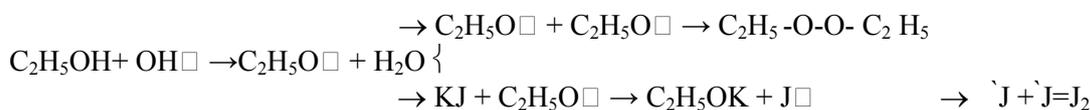


При взаимодействии КJ с гидроксильным радикалом или водород пероксидом образуется молекулярный йод. При добавлении в водный раствор КJ водорода пероксида в растворе образуется молекулярный йод:

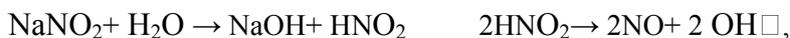


На причастность гидроксильного радикала или водород пероксида в образовании молекулярного йода указывают следующие эксперименты. При добавлении в систему (водный раствор КJ и о-ксилол) этанола и под действием УФ или УЗ в течение 10 минут молекулярный йод не образуется.

В работе [5] показаны превращения этилового спирта при взаимодействии со свободными радикалами. Известно, что радикалы Н и ОН взаимодействуют с молекулами этилового спирта с константами скорости  $K = 2,8 \times 10^7$  и  $K = 1,6 \times 10^9 \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$  соответственно, а гидратированный электрон — с  $K = 10^5 \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$



В опыте 9 к водному раствору КJ добавили кристаллический  $NaNO_2$ . При облучении УЗ раствора наблюдали резкое увеличение концентрации молекулярного йода в первый промежу-



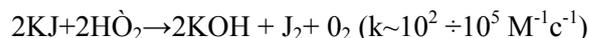
В следующем опыте к смеси КI и  $NaNO_2$  добавили 1 мл спирта и воздействовали УЗ. Получили кривую с менее выраженным первоначальным скачком и, соответственно, меньшим значением оптической плотности. Это

[6] и с (определенной методом импульсного фотолиза) [7]  $K = 4 \times 10^2 \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$ .

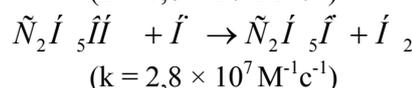
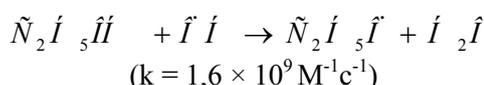
В ультразвуковом поле при увеличении кислорода происходит его взаимодействие с альфа-гидроксиэтильным радикалом спирта с константой  $K = 4,3 \times 10^9 \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$  [8] с последующим образованием уксусного альдегида, уксусной кислоты и водород пероксида.

С увеличением концентрации кислорода выход уксусного альдегида возрастает. В этом случае этанол выполняет роль перехватчика гидроксильных радикалов, и только через определенное время в системе образуется водород пероксид, инициируя выделение молекулярного йода.

Спустя 10 минут после включения УЗ или УФ наблюдается динамичный рост концентрации молекулярного йода, объясняемый взаимодействием КJ с супероксид-радикалом, образовавшимся при взаимодействии гидратированных электронов с кислородом. Ультразвуковой выход гидратированного электрона под действием ультразвука соответствует ультразвуковому выходу гидроксильного радикала. Реакции образования молекулярного йода имеют вид:



Известно, что гидроксильный радикал взаимодействует со спиртами по схеме:



В водном растворе  $C_2H_5OH$  под действием УЗ или УФ вследствие высокой упругости паров спирта происходит перехват гидроксильного радикала с образованием  $C_2H_5O\dot{\square}$ .

При этом также возможно протекание следующих радикальных реакций:

ток времени и дальнейший, более замедленный рост. В этом случае предполагается образование дополнительных ОН, по нижеприведенным уравнениям реакций  $\dot{\square}$  в слабо кислой среде:

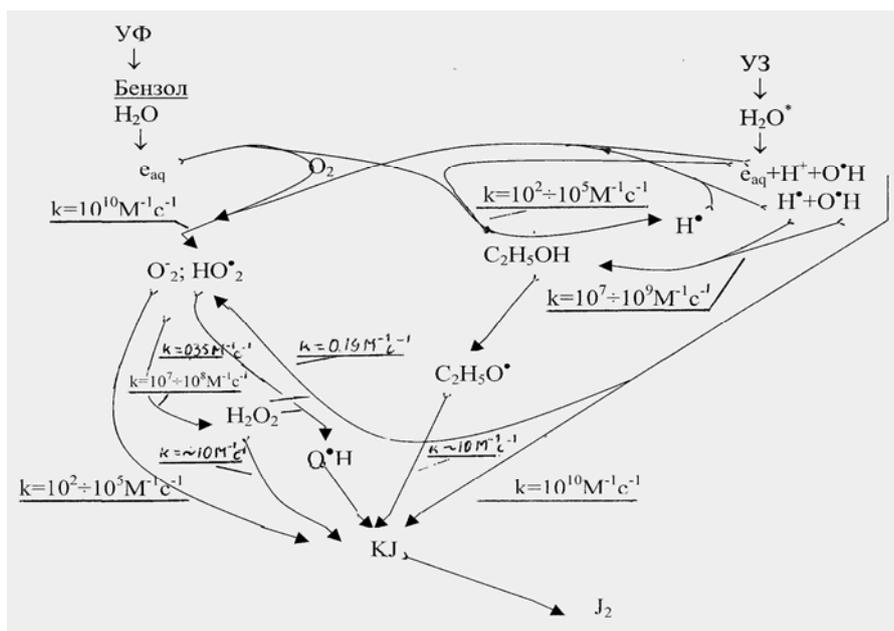
обусловлено перехватом ионов  $OH\dot{\square}$ , образовавшихся при взаимодействии воды с нитритом натрия. Видимый рост оптической плотности раствора при образования молекулярного йода под действием УЗ при наличии спирта

может быть обусловлен взаимодействием KI и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> через гидроксильный радикал. При увеличении концентрации NaNO<sub>2</sub> в 3 раза содержание молекулярного йода увеличивается незначительно. Это обусловлено уменьшением растворимости кислорода, а также это возможно при взаимодействии радикалов O<sup>•</sup>H с радикалом NO, с супероксидным анион — радикалом и перекисью водорода, которые, взаимодействуя между собой, образуют оксопероксонитрат водорода, который не образует молекулярный йод. При растворении в растворе KI дитионита, который связывает свободный ки-

слород, под действием УЗ или УФ образование молекулярного йода не происходило вследствие отсутствия диссоциации кислорода в реакционных областях. При образовании молекулярного йода под действием УФ или УЗ pH растворов увеличивалось в сторону щелочной среды.

**Заключение**

По результатам эксперимента можно предположить, что механизм образования молекулярного йода в исследованных моделях под действием УЗ и УФ одинаков и протекает под воздействием гидратированного электрона (рисунок 2).



**Рисунок 2 — Схема образования молекулярного йода, инициированного гидратированным электроном под действием УФ и УЗ**

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Маргулис, М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М. А. Маргулис. — М., 1986. — С. 260.
2. Маргулис, М. А. Основы звукохимии / М. А. Маргулис. — М.: Химия, 1984. — 260 с.
3. Маргулис, М. А. О механизме многопузырьковой сонолюминесценции. / М. А. Маргулис // Журнал физической химии. — 2006. — Т. 80, № 10. — С. 1908-1913.
4. Химия и ультразвук / под ред. А. С. Козьмина. — М.: Мир, 1993. — С. 560.
5. Freeman, G. R. Radiation chemistry of ethanol: A review of data on yields, reactions rates parameters and spectral proper-

- ties of transients / G. R. Freeman // NSRDS-NBS. — 1974. — № 48. — P. 56.
6. Hart, E. T. A review of the radiation chemistry of the hydrated electron in aqueous solution / E. T. Hart, J. K. Thomas, S. A. Gordon // Radiat. Res. — 1964. — Vol. 21, № 4. — P. 74-87.
7. Anbar, M. Selected specific rates of transients from water in aqueous solution. 1. Hydrated electron / M. Anbar, M. B. Ross. // NSRDS-NBS. — 1973. — № 43. — P. 1-59.
8. Adams, G. E. Pulse radiolysis studies on the oxidation of organic radicals in aqueous solution / G. E. Adams, R. L. Willson // Trans. Faraday Soc. — 1969. — Vol. 65, № 9. — P. 2981-2987.

Поступила 22.04.2009

УДК 618. 2: 616. 157: 547.458.1] – 092. 9

**РЕПРОДУКТИВНАЯ ФУНКЦИЯ КРЫС ПРИ ВВЕДЕНИИ ЛИПОПОЛИСАХАРИДА**

**Т. С. Милош, Н. Е. Максимович**

**Гродненский государственный медицинский университет**

В опытах на 155 беременных крысах с внутримышечным введением липополисахарида E.coli «Sigma» в период беременности установлено нарушение репродуктивной функции, характер которого зависел от дозы вводимого препарата и сроков его введения.

Ключевые слова: беременность, липополисахарид, репродуктивная функция.