

УДК 541.183

Хилько С.Л., Макарова Р.А., Рыбаченко В.И. (ИнФОУ НАНУ), Ковтун А.И. (ДонНУЭТ)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С НИЗШИМИ СПИРТАМИ

*Показана возможность образования молекулярных комплексов между додецилсульфатом натрия и низшими спиртами (метиловым, этиловым и *n*-пропиловым). Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ рассчитаны энергетические характеристики и структура молекулярных комплексов $(ДСН)_n \cdot (РОН)_m$ ($n = 1, m = 1-5$). Средняя энергия водородных связей в комплексах находится в диапазоне $7,0 \div 10,2$ ккал/моль, при длине *N*-связи $1,76 \div 2,52$ Å.*

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, низшие спирты, водородная связь, молекулярные комплексы, РМЗ.

Для регулирования процессов на межфазных границах обычно используют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 2]. Для усиления эффективности действия основного ПАВ также применяют соПАВ, в качестве которых могут быть использованы различные низкомолекулярные вещества, такие как спирты, диолы, кислоты [3]. Кроме того, во многих технологиях, связанных с дисперсными системами (суспензии, эмульсии, пены), в качестве жидких фаз применяют растворы сложного состава, в том числе водные растворы неэлектролитов [4]. В смесях ПАВ часто наблюдается неидеальное поведение, которое выражается в более резких изменениях физико-химических свойств (поверхностное натяжение, электропроводность, мицеллообразование и др.), чем это можно было бы ожидать, исходя из свойств составляющих эти смеси индивидуальных компонентов. Известно [1–3, 5, 6], что такое неидеальное поведение системы может быть связано с притяжением (синергизм) или отталкиванием (антагонизм) между молекулами ПАВ разной природы. Это свойство смесей ПАВ или ПАВ и соПАВ представляет не только теоретический интерес, но и может быть широко использовано в технологиях, поскольку именно смеси ПАВ являются более эффективными регуляторами свойств дисперсных систем и протекающих в них процессов.

Целью данной работы было на основании исследования динамики снижения поверхностного натяжения водно-спиртовых растворов додецилсульфата натрия (ДСН) оценить возможность образования молекулярных комплексов между ДСН и низшими спиртами (РОН как соПАВ и компоненты растворов). Динамику снижения поверхностного натяжения растворов ДСН (σ , мН/м) измеряли на тензиометре Lauda PVS 1 методом кольца Дю Нуи. Получены экспериментальные зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов ДСН и их смесей со спиртами от времени: $\sigma = f(t)$ при варьировании концентрации спиртов.

Молекулярная геометрия и энергетические характеристики образования комплексов между ДСН и РОН различного состава $(ДСН)_n \cdot (РОН)_m$ ($n = 1, m = 1-5$) были рассчитаны на основе квантово-химического полуэмпирического

метода РМ 3 с использованием пакета программ WIN MOPAC-2002 в рамках ограниченного метода Хартри-Фока.

Обсуждение результатов

Исследование влияния добавок низших спиртов (метанол, этанол, пропанол) на динамику снижения поверхностного натяжения водных растворов

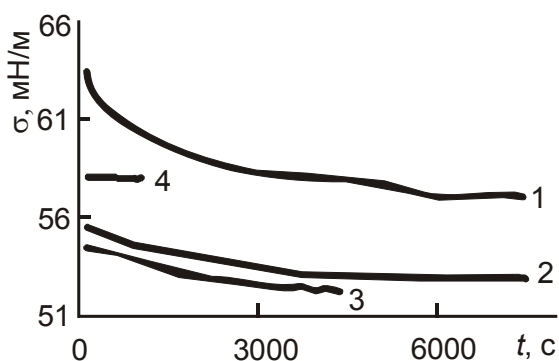


Рис. 1. Динамика адсорбции додецилсульфата натрия из раствора вода–этанол, $C_{\text{сп}} = 4,0$ об.%. 1 — водный раствор додецилсульфата натрия, $C_{\text{ДСН}} = 0,1$ мМ; 2 — расчетная зависимость; 3 — экспериментальная зависимость; 4 — водный раствор этанола

додецилсульфата натрия на границе раздела жидкость–газ показало, что в области концентраций спиртов до 0,1–0,2 м.д. часто наблюдается неаддитивное поведение, которое выражается в несовпадении экспериментальных и расчетных зависимостей $\sigma = f(t)$. На рис. 1, в качестве примера такого несовпадения, приведены кривые $\sigma = f(t)$ для водного и водно-спиртового (этанол) растворов ДСН. Расчетные зависимости $\sigma = f(t)$ получали, используя в качестве теоретической модели предложенное Файнерманом–Миллером уравнение изотермы адсорбции для смесей двух ПАВ, преобразованное для случая смеси компонентов с различной моляр-

ной поверхностью, которое описывает неидеальный поверхностный слой [7, 8]:

$$\exp \bar{\Pi} = k_1 \exp \bar{\Pi}_1 + k_2 \exp \bar{\Pi}_2 - k_3, \quad (1)$$

где $\bar{\Pi} = \Pi\omega/RT$, $\bar{\Pi}_1 = \Pi_1\omega_1/RT$, $\bar{\Pi}_2 = \Pi_2\omega_2/RT$ — безразмерные поверхностные давления смеси и индивидуальных растворов компонентов 1 и 2; Π , Π_1 , Π_2 — поверхностное давление смеси и индивидуальных растворов компонентов 1 и 2, $\Pi = \sigma_0 - \sigma$, σ_0 и σ — поверхностное натяжение растворителя и раствора, соответственно; ω , ω_1 , ω_2 — парциальная молярная площадь поверхности смеси ПАВ и индивидуальных компонентов 1 и 2; k_1 и k_2 — коэффициенты, которые отражают неидеальность поверхностного слоя, k_3 — поправочный коэффициент.

Модель Файнермана–Миллера основана на принципе аддитивности динамики адсорбции смеси ПАВ на межфазной границе. Она учитывает неидеальность поверхностного слоя, которая заключается в учете способности ПАВ переориентироваться и образовывать кластеры (коэффициенты k_1 и k_2). Эта модель не учитывает возможных специфических взаимодействий между молекулами ПАВ в смешанных адсорбционных слоях. Попытка сгладить неаддитивность с помощью поправочного коэффициента k_3 часто помогает сблизить экспериментальные и расчетные кривые $\sigma = f(t)$, однако этот коэффициент не является характеристикой межмолекулярных взаимодействий. В конечном счете, именно взаимодействия между молекулами в поверхностном слое определяют реологические (или механические) свойства пленок ПАВ на границе раздела фаз, важнейшими из которых являются упругость, вязкость и прочность.

Квантово-химические методы позволяют моделировать межмолекулярные взаимодействия в поверхностных слоях ПАВ [9], а также взаимодействия между

ПАВ и растворителем, и тем самым прогнозировать регулируемую способность смесей ПАВ или ПАВ и соПАВ в дисперсных системах.

В данной работе была рассмотрена возможность межмолекулярных взаимодействий между додецилсульфатом натрия и низшими спиртами. Проанализированы особенности образования водородной связи при взаимодействии между атомами кислорода сульфогруппы додецилсульфата натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) как протоноакцептора и атомами водорода низших спиртов (ROH) для случая, когда сульфогруппа находится в недиссоциированном состоянии, т.е. когда заряд макроаниона ($C_{12}H_{25}SO_4^-$) блокирован присутствием фонового электролита (NaCl). Это условие соответствует реальному состоянию додецилсульфата натрия в растворах, при котором этот ПАВ проявляет высокую эффективность действия [10]. Это связано с тем, что для ДСН характерен недиффузионный (или барьерный) механизм адсорбции на границе раздела жидкость–газ. Такой механизм адсорбции объясняют существованием вблизи границы раздела фаз энергетического адсорбционного барьера, который для ионных ПАВ определяется, прежде всего, электростатическими взаимодействиями. Блокирование заряда на макроанионе ДСН позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ и, тем самым, в большей мере снизить поверхностное натяжение между фазами.

Известно, что квантово-химический полуэмпирический метод PM3 наиболее приемлем для расчета комплексов с водородными связями из широко применяемых полуэмпирических методов [11].

Энтальпию реакции образования комплексов $(ДСН)_n \cdot (ROH)_m$, $\Delta(\Delta H)$, рассчитывали, используя выражение:

$$\Delta(\Delta H) = \Delta H [(ДСН)_n \cdot (ROH)_m] - n \Delta H (ДСН) - m \Delta H (ROH), \quad (2)$$

где $\Delta H [(ДСН)_n \cdot (ROH)_m]$, $\Delta H (ДСН)$ и $\Delta H (ROH)$ — теплоты образования комплекса и составляющих его индивидуальных компонентов.

Для всех структур проводили полную оптимизацию геометрии. При расчете геометрических параметров (R — длина Н-связи, $O \cdots H$; угол $O \cdots H-O$ между водородной связью и ОН-группой спирта) использовали следующие критерии наличия водородных связей между молекулами спирта и ДСН:

$$R_{H \cdots O} < 2,6 \text{ \AA} \quad \text{и} \quad \angle O \cdots H-O > 150^\circ (3)$$

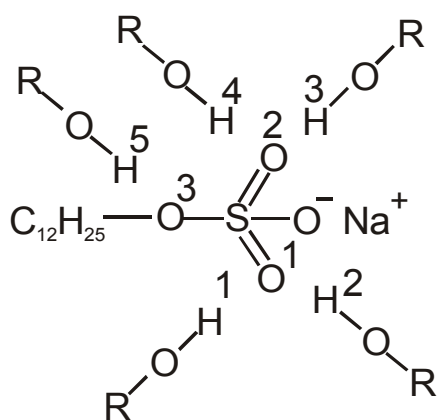


Рис. 2. Схема обозначения атомов кислорода и водорода, участвующих в образовании Н-связи, в комплексах $(ДСН)_n \cdot (ROH)_m$

Исследовали возможность образования комплексов $(ДСН)_n \cdot (ROH)_m$ различного состава при варьировании количества молекул спирта на одну молекулу ДСН от 1 до 5. Результаты расчетов геометрии и энергетические характеристики комплексов приведены в табл. 1. На рис. 2 показана схема обозначения атомов кислорода сульфогруппы ДСН и водорода ROH, участвующих в образовании Н-связи, в комплексах $(ДСН)_n \cdot (ROH)_m$.

Как следует из данных табл. 1, между ДСН и ROH возможно образование молекулярных комплексов различного состава.

Таблица 1. Теплота образования ($-\Delta H$, ккал/моль), энтальпия реакции образования ($-\Delta(\Delta H)$, ккал/моль) комплексов, средняя энергия водородной связи ($-\Delta E$, ккал/моль), длина H-связи ($R_{H\cdots O}$, Å) и угол ($O\cdots H-O$, град) в молекулярных комплексах $(DCH)_n \cdot (ROH)_m$

ROH	m	$-\Delta H$	$-\Delta(\Delta H)$	$-\Delta E$	$R_{H\cdots O}$	$\angle(O\cdots H-O)$
CH ₃ OH	1	413,36	9,57	9,57	1,76	167,36
C ₂ H ₅ OH	1	418,44	9,68	9,68	1,76	167,84
C ₃ H ₇ OH	1	423,73	9,62	9,62	1,76	168,06
CH ₃ OH	2	471,31	15,66	7,83	1,79 (H \cdots O1)	177,79 (O1 \cdots H-O)
					1,76 (H \cdots O2)	166,82 (O2 \cdots H-O)
C ₂ H ₅ OH	2	482,03	16,42	8,21	1,78 (H \cdots O1)	168,74 (O1 \cdots H-O)
					1,78 (H \cdots O2)	168,74 (O2 \cdots H-O)
C ₃ H ₇ OH	2	495,48	19,18	9,59	1,78 (H \cdots O1)	170,79 (O1 \cdots H-O)
					2,44 (H \cdots O2)	166,50 (O2 \cdots H-O)
CH ₃ OH	3	532,53	25,02	8,34	1,79 (H1 \cdots O1)	173,70 (O1 \cdots H1-O)
					1,78 (H3 \cdots O2)	167,90 (O2 \cdots H3-O)
					1,80 (H5 \cdots O3)	171,11 (O3 \cdots H5-O)
CH ₃ OH	3	531,19	23,68	7,89	1,79 (H1 \cdots O1)	176,78 (O1 \cdots H1-O)
					1,78 (H2 \cdots O1)	168,68 (O1 \cdots H2-O)
					1,78 (H3 \cdots O2)	167,75 (O2 \cdots H3-O)
C ₂ H ₅ OH	3	550,36	27,93	9,31	1,78 (H1 \cdots O1)	168,49 (O1 \cdots H1-O)
					1,78 (H3 \cdots O2)	166,26 (O2 \cdots H3-O)
					2,46 (H4 \cdots O2)	174,26 (O2 \cdots H4-O)
C ₃ H ₇ OH	3	569,18	30,71	10,24	1,79 (H1 \cdots O1)	174,45 (O1 \cdots H1-O)
					1,78 (H2 \cdots O1)	167,35 (O1 \cdots H2-O)
					2,44 (H3 \cdots O2)	163,42 (O2 \cdots H3-O)
CH ₃ OH	4	588,23	28,86	7,21	1,79 (H1 \cdots O1)	176,59 (O1 \cdots H1-O)
					1,78 (H2 \cdots O1)	169,10 (O1 \cdots H2-O)
					1,78 (H3 \cdots O2)	171,20 (O2 \cdots H3-O)
					2,43 (H4 \cdots O2)	153,45 (O2 \cdots H4-O)
CH ₃ OH	4	587,80	28,43	7,11	2,52 (H1 \cdots O1)	158,13 (O1 \cdots H1-O)
					1,79 (H2 \cdots O1)	176,74 (O1 \cdots H2-O)
					1,78 (H3 \cdots O2)	168,29 (O2 \cdots H3-O)
					1,81 (H5 \cdots O3)	166,77 (O3 \cdots H5-O)
C ₂ H ₅ OH	4	617,95	38,68	9,67	1,79 (H1 \cdots O1)	170,03 (O1 \cdots H1-O)
					1,80 (H2 \cdots O1)	165,70 (O1 \cdots H2-O)
					1,80 (H3 \cdots O2)	161,83 (O2 \cdots H3-O)
					1,80 (H4 \cdots O2)	170,95 (O2 \cdots H4-O)
C ₃ H ₇ OH	4	640,31	39,65	9,91	1,79 (H1 \cdots O1)	170,46 (O1 \cdots H1-O)
					1,79 (H2 \cdots O1)	166,01 (O1 \cdots H2-O)
					1,79 (H3 \cdots O2)	164,84 (O2 \cdots H3-O)
					1,80 (H4 \cdots O2)	175,40 (O2 \cdots H4-O)
CH ₃ OH	5	646,67	34,80	6,96	1,80 (H1 \cdots O1)	172,38 (O1 \cdots H1-O)
					1,80 (H2 \cdots O1)	177,17 (O1 \cdots H2-O)
					1,78 (H3 \cdots O2)	166,91 (O2 \cdots H3-O)
					1,79 (H4 \cdots O2)	177,16 (O2 \cdots H4-O)
					1,81 (H5 \cdots O3)	165,04 (O3 \cdots H5-O)
C ₂ H ₅ OH	5	683,35	43,90	8,78	1,80 (H1 \cdots O1)	173,87 (O1 \cdots H1-O)
					1,80 (H2 \cdots O1)	175,41 (O1 \cdots H2-O)
					1,79 (H3 \cdots O2)	162,78 (O2 \cdots H3-O)
					1,79 (H4 \cdots O2)	175,76 (O2 \cdots H4-O)
					2,51 (H5 \cdots O3)	159,51 (O3 \cdots H5-O)
C ₃ H ₇ OH	5	710,56	44,30	8,86	1,80 (H1 \cdots O1)	171,63 (O1 \cdots H1-O)
					1,81 (H2 \cdots O1)	167,56 (O1 \cdots H2-O)
					1,79 (H3 \cdots O2)	164,32 (O2 \cdots H3-O)
					1,80 (H4 \cdots O2)	173,78 (O2 \cdots H4-O)
					1,82 (H5 \cdots O3)	171,10 (O3 \cdots H5-O)
H ₂ O	5	656,11	37,43	7,49	1,79 (H1 \cdots O1)	167,61 (O1 \cdots H1-O)
					1,79 (H2 \cdots O1)	167,38 (O1 \cdots H2-O)
					1,80 (H3 \cdots O2)	159,29 (O2 \cdots H3-O)
					1,80 (H4 \cdots O2)	161,92 (O2 \cdots H4-O)
					1,80 (H5 \cdots O3)	172,66 (O3 \cdots H5-O)

При соотношении ДСН:РОН = 1:1 могут получаться комплексы с минимальной энергией образования. Водородная связь образуется с участием одного из атомов кислорода $-S=O$ сульфогруппы. При этом величины длин водородной связи и углы $O\cdots H-O$ соответствуют критериям наличия Н-связи (3) и практически не зависят от вида спирта.

Комплексы состава ДСН:РОН = 1:2 образуются с участием двух атомов кислорода $-S=O$ сульфогруппы. Энергетические характеристики ($-\Delta H$, $-\Delta(\Delta H)$ и $-\Delta E$) возрастают от метанола к этанолу и пропанолу.

Образование молекулярных комплексов состава ДСН:РОН = 1:3 возможно при участии двух атомов кислорода $-S=O$ и атома кислорода фрагмента $C_{12}H_{25}-O-S$, либо только при участии двух атомов кислорода $-S=O$ сульфогруппы (см. рис. 2). Согласно расчетным данным, нет существенного различия в энергии образования комплексов и Н-связей для этих двух вариантов расположения молекул спирта и ДСН. Здесь также можно отметить рост значений энергетических параметров ($-\Delta H$, $-\Delta(\Delta H)$ и $-\Delta E$) в ряду $CH_3OH \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow C_3H_7OH$. Это может быть обусловлено повышением протондонорной способности в этом ряду, обусловленной увеличением положительного заряда на атоме водорода (δ^+): соответственно, 0,181; 0,183; 0,184 (метод РМ3).

Возможность образования комплексов состава ДСН:РОН = 1:4 может быть обусловлена участием двух атомов кислорода $-S=O$ и атома кислорода фрагмента $C_{12}H_{25}-O-S$, либо участием двух атомов кислорода $-S=O$ сульфогруппы, как и для комплексов состава 1:3.

Максимально насыщенными водородными связями являются комплексы $(ДСН)_n \cdot (РОН)_m$ состава 1:5. В их образовании принимают участие все атомы кислорода сульфогруппы $C_{12}H_{25}SO_4Na$, кроме связанного с Na^+ . Такие комплексы характеризуются значениями величин $-\Delta H$ и $-\Delta(\Delta H)$ большими, чем для комплексов состава 1:1 ÷ 1:4.

Средняя энергия Н-связи ($-\Delta E$) больше у комплексов ДСН–этанол и –пропанол по сравнению с комплексами ДСН–метанол.

На рис. 3 приведена структура комплекса $(ДСН) \cdot (CH_3OH)_5$ с оптимизированной геометрией.

Средняя энергия водородных связей в комплексах $(ДСН)_n \cdot (РОН)_m$ лежит в диапазоне ($-\Delta E$) = 7,0 ÷ 10,2 ккал/моль, при длине Н-связи $R_{H\cdots O} = 1,76 \div 2,52 \text{ \AA}$. Это соответствует критерию наличия водородных связей между молекулами, принятыми в литературе [12]. Согласно [11], обычно предсказываемая методом РМ3 длина водородной связи $O\cdots H-O$ в среднем занижается на 0,1 \AA.

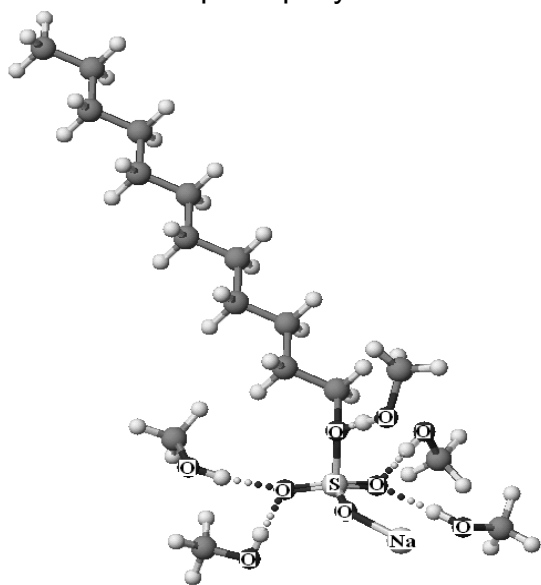


Рис. 3. Структура комплекса $(C_{12}H_{25}SO_4Na) \cdot (CH_3OH)_5$

Согласно предложенной в работе [13] классификации различают слабую ($-\Delta E = 0,5 \div 4$ ккал/моль), среднюю ($-\Delta E = 4 \div 15$ ккал/моль) и сильную ($-\Delta E = 15 \div 60$ ккал/моль) водородную связь (где ΔE — энергия Н-связи). Полученные в нашей работе расчетные данные позволяют относить водородную связь в комплексах $(ДСН)_n \cdot (РОН)_m$ к средней по силе. Такие

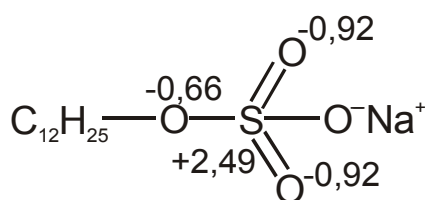


Рис. 4. Структурная формула додецилсульфата натрия

1. Диффузия молекул из объема раствора с концентрацией ПАВ C_0 в приповерхностный слой с концентрацией ПАВ C_s (обратимая стадия).
2. Адсорбция ПАВ на границе раздела фаз, т.е. переход ПАВ из приповерхностного слоя в поверхностный.
3. Релаксационные процессы, связанные с переориентацией, переконформацией молекул ПАВ, а также перераспределением молекул ПАВ на поверхности раздела фаз.

Для случая, который рассматривается в этой работе, когда ДСН адсорбируется из водно-спиртового раствора на границе с воздухом, концентрация ROH значительно выше, чем ДСН. Поэтому между ними, хотя и возможно образование комплексов различного состава, преимущественно должны образовываться комплексы, максимально насыщенные ROH . Взаимодействия между молекулами ДСН, ROH и H_2O возможны на всех трех стадиях. В такой системе возможны взаимодействия между молекулами ДСН, ДСН и спирта в поверхностном слое, ДСН и воды, ДСН и спирта в приповерхностном слое и в объеме раствора. Приведенные в таблице 1 энергетические и геометрические параметры для комплексов ДСН– H_2O состава 1:5 сопоставимы с таковыми для комплексов ДСН– CH_3OH , что свидетельствует о равновероятности их образования. Однако энергетические параметры образования комплексов ДСН с этанолом и пропанолом значительно выше, чем для комплексов ДСН–вода. Это подтверждает большую вероятность образования комплексов с этими спиртами по сравнению с комплексами с водой.

Таким образом, квантово-химическим методом РМЗ доказана возможность образования комплексов между молекулами додецилсульфата натрия и низшими спиртами (метиловым, этиловым и *n*-пропиловым). Рассчитаны энергетические характеристики и структура молекулярных комплексов $(\text{ДСН})_n(\text{ROH})_m$ ($n=1$, $m=1-5$). Средняя энергия водородных связей в комплексах находится в диапазоне $7,0 \div 10,2$ ккал/моль, при длине Н-связи $1,76 \div 2,52$ Å. Межмолекулярные взаимодействия в поверхностном слое могут быть причиной несовпадения экспериментальных и расчетных кривых динамического поверхностного натяжения, приведенных на рис. 1.

значения энергии Н-связи в комплексах ДСН с ROH , по-видимому, обусловлены величинами зарядов на атомах кислорода сульфогруппы ДСН, участвующих в ее образовании (рис. 4).

Установление термодинамического равновесия между поверхностью раздела и объемом раствора включает в себя следующие стадии (рис. 5):

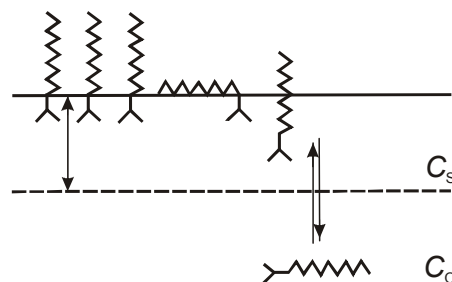


Рис. 5. Схематическое изображение установления равновесия между поверхностью раздела и объемом раствора

Литература

1. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3-nd ed. N.Y.: J. Willey & Sons, 2004. — 214 p.
2. Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д. // Коллоид. журн., 1996. — Т. 58. — № 2. — С. 188–192.
3. Williams J.M. // Langmuir, 1991. — V. 7. — N 7. — P. 1370–1374.

4. Хилько С.Л., Титов Е.В. // Химия и технология топлив и масел, 2008. — № 1. — С. 52–56.
5. Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Вихорева Г.А. и др. // Коллоид. журн., 1996. — Т. 58. — № 2. — С. 155–162.
6. Ринодо М., Кильдеева Н.Р., Бабак В.Г. // Рос. хим. журн., 2008. — Т. 52 — № 1. — С. 84–90.
7. Fainerman V.B., Miller R., Aksenenko E.V. // Advances in Colloid and Interface Science, 2002. — V. 96. — P. 339–343.
8. Miller R., Fainerman V.B., Aksenenko E.V. // Colloids and Surfaces, 2004. — V. 242 A. — P. 123–126.
9. Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B., et al // J. Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — N 1. — P. 121–131.
10. Файнерман В.Б. // Успехи химии, 1985. — Т. 54. — № 10. — С. 1613–1631.
11. Stewart J.J.P. // J. Comp. Chem., 1989. — N 10. — P. 209–216.
12. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982. — 312 с.
13. Grabowski S.J. // J. Phys. Org. Chem., 2004. — V. 17. — P. 18–31.

© Хилько С.Л., Макарова Р.А., Рыбаченко В.И., Ковтун А.И., 2009

Поступила в редакцию 24.12.2008 г.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127:541.124

Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Помещенко А.И., Ефимова И.В. (ДонНУЭТ, ИнФОУ НАНУ)

О ПРИРОДЕ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В РЕАКЦИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ CO_2 18-КРАУН-6 С АЛКИЛБРОМИДАМИ

*Установлены активационные параметры для реакции супероксид-аниона (O_2^-) с алкилбромидами. Проведено *ab initio* исследование переходного состояния для данной реакции.*

Ключевые слова: супероксид-анион, энергия активации, переходное состояние.

подавляющее большинство окислительных процессов в живых тканях проходят с участием супероксид-аниона (O_2^-) — активной формы кислорода [1]. Стремительно растущий интерес к таким реакциям обусловлен также и тем, что супероксидный анион-радикал присутствует практически во всех клеточных структурах, участвуя в важнейших биохимических процессах [2]. Несмотря на широкое экспериментальное изучение, вопрос о механизме реакций с участием различных субстратов и O_2^- остается дискуссионным, поскольку такие процессы отличаются большой сложностью и протекают через ряд элементарных стадий [3, 4]. Важное биологическое значение имеют реакции O_2^- с углеводородами, в частности, алкилгалогенидами [5] как один из возможных путей, приводящих к образованию высокорективных и крайне токсичных интермедиатов [6].

Нами исследован процесс взаимодействия супероксид-аниона, получаемого с помощью комплексообразования CO_2 с 18-краун-6 [7], с алкилбромидами RBr и BuBr в среде диметилсульфоксида кондуктометрическим методом. Очистку исходных реагентов проводили по методикам, описанным в [8]. Равновесные растворы, содержащие O_2^- , для кинетики готовили согласно [5]. Такие растворы