

10. *Вовк М.В., Лебедь П.С., Пироженко В.В., Цымбал І.Ф.* // Журн. орган. хімії. -2004. -**40**, № 1. -С. 1715—1724.
11. *Вовк М.В., Лебедь П.С., Чернега А.Н. и др.* // Хімія гетероцикл. соединений. -2004. -№ 1. -С. 52—63.

12. *Kirk K.L.* // J. Fluor. Chem. -2006. -**127**, № 8. -Р. 1013—1029.
13. *Kirk K.L.* // Current Topics in Med. Chem. -2006. -**6**, № 14. -Р. 1447—1456.

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича  
Житомирський національний агроекологічний університет  
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 07.02.2011

УДК 544.146.5:547.56

**Т.А. Філіпенко, А.М. Ніколаєвський, Н.Ю.Грибова**

## **ОСОБЛИВОСТІ АНТИОКСИДАНТНОЇ ДІЇ ФЕНОЛІВ ПРИ ОКИСНЕННІ ЕТИЛБЕНЗОЛУ В ЕМУЛЬСІЇ МАСЛО—ВОДА**

Встановлено, що дія фенольних антиоксидантів при окисненні етилбензолу в емульсії має ряд особливостей, пов'язаних з впливом колоїдно-хімічних факторів системи. Антиоксидантна активність фенолів в емульсії етилбензол—вода залежить від розподілу фенолів між фазами, гідрофільно-ліпофільних властивостей молекул фенолів, їх поверхневої активності та кислотної дисоціації у водній фазі.

*ВСТУП.* Алкілароматичний вуглеводень — етилбензол (ЕТБ) застосовують як модельну систему при вивченні закономірностей радикально-ланцюгового окиснення органічних речовин та для оцінювання в таких процесах антиоксидантної активності (АОА) сполук. Рідкофазне окиснення ЕТБ у гомогенних системах є добре вивченим процесом, який ефективно гальмується фенольними антиоксидантами (АО) [1, 2]. Але потреби практики обумовлюють необхідність антиоксидантної стабілізації субстратів, які перебувають у гетерогенних системах, зокрема, в емульсіях (харчові продукти, ліки, косметичні вироби тощо). Закономірності гальмування таких процесів досліджені вкрай недостатньо, а результати застосування при цьому фенолів свідчать про суттєві особливості їх антиоксидантної дії в гетерогенних системах [3—4].

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* У попередніх роботах авторів [5] було доведено, що ініційоване азодізобутиронітрилом (АІБН) окиснення етилбензолу в емульсії масло—вода (1:4), стабілізованій додецилсульфатом натрію (ДДС), відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, і швидкість цього процесу залежить від площі поверхні поділу фаз, концентрації в системі водної фази та емульгатору. У порівнянні з гомо-

генною системою (розчин ЕТБ в хлорбензолі 1:4) окиснення вуглеводню в емульсії йде повільніше. Зазначена емульсія була обрана в якості моделі для вивчення антиоксидантної дії фенолів. Досліджувались як жиророзчинні (іонол, фенозан та ін.), так і водорозчинні (галова, кавава кислоти та ін.) фенольні АО. Феноли, попередньо очищені перекристалізацією або сублімацією, розчиняли у спорідненій фазі до приготування емульсії. Емульсію ЕТБ—вода (1:4) готували диспергуванням етилбензолу у воді в присутності ДДС (0.03 М), концентрація АІБН у вуглеводні складала 0.01 М. Окиснення ЕТБ в емульсії проводили в реакторі барботажного типу з безперервною подачею в нього повітря при 343 К. За кінетикою процесу слідували за накопиченням у системі пероксидних сполук (ПС), концентрацію яких встановлювали йодометричним методом [6]. АОА фенолів характеризували періодом індукції ( $\tau$ ) окиснення етилбензолу, який відповідав часу досягнення в системі концентрації ПС 0.035 М,  $\tau_0$  — період індукції окиснення без фенолу. Коефіцієнт розподілу фенолів між вуглеводневою і водною фазами визначали після встановлення рівноваги (30 хв) розподілу при 20 °С, контролюючи концентрацію фенолу в ЕТБ фотоколориметричним методом після проведення реакції відновлення фенолом стабільного

© Т.А. Філіпенко, А.М. Ніколаєвський, Н.Ю.Грибова, 2011

радикалу дифенілпікрілгідразилу (ДФПГ) [7].

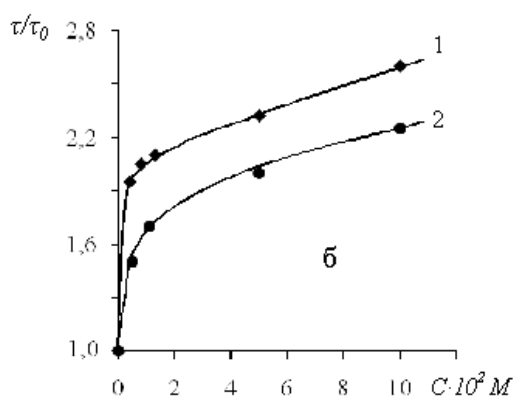
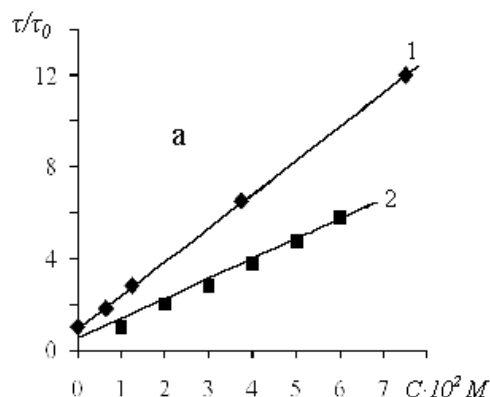
Більшість досліджених фенолів гальмують окиснення етилбензолу в емульсії, але, водночас, усі вони менш ефективні як антиоксиданти в цій системі порівняно з гомогенною (розчин ЕТБ в хлорбензолі). На кінетичних кривих інгібованого фенолами окиснення етилбензолу в емульсії не спостерігається чітко означених періодів індукції. Відомо [1], що дія фенольних антиоксидантів пов'язана зі здатністю молекул (PhOH) обривати ланцюги окиснювального процесу по реакції з пероксирадикалами ( $RO_2^{\bullet}$ ) субстрату:  $PhOH + RO_2^{\bullet} = PhO^{\bullet} + ROOH$ . Оскільки процес ініційованого окиснення ЕТБ в емульсії зосереджений головним чином в органічній фазі і частково на межі поділу фаз, то стає зрозуміло більша ефективність в цій системі гідрофобних АО (іонол та його похідні), хоча їх реакційна здатність по відношенню до  $RO_2^{\bullet}$ -радикалів ЕТБ ( $k_7$ ) нижча (табл. 1), ніж у гідрофільних фенолів (галова кислота та її етери). Зменшення АОА фенолів у емульсіях, порівняно з гомогенними системами, можна пояснити рядом фак-

Т а б л и ц я 1

Параметри антиоксидантної дії фенолів при ініційованому окисненні етилбензолу в гомогенній системі ( $k_7$ ) і в емульсії ( $\tau/\tau_0$ )

Фенол	$k_7$ л/моль·с*, 333 К	$\tau/\tau_0$	$K_O/K_b$
Іонол	$1.3 \cdot 10^4$	3.2	9.6
Фенозан-1	$1.6 \cdot 10^4$	3.4	5.7
Фенозан-23	$3.0 \cdot 10^5$	2.0	>100
Фенозан-28	$1.5 \cdot 10^4$	3.8	>100
$\alpha$ -Нафтол	$4.4 \cdot 10^5$	>10	1.5
Гідрохінон	$3.9 \cdot 10^5$	2.5	0.008
Пірокатехін	$5.0 \cdot 10^5$	>10	0.015
Резорцин	$2.5 \cdot 10^5$	1.0	0.010
Протокатехова кислота	$5.6 \cdot 10^5$	0.7	0.038
Галова кислота	$4.0 \cdot 10^4$	2.0	0.006
Етиловий ефір галової кислоти	$4.8 \cdot 10^5$	2.3	0.016
Кофейна кислота	$8.9 \cdot 10^4$	1.7	0.100
Ферулова кислота	$1.6 \cdot 10^4$	1.2	0.228
Бузкова кислота	$4.0 \cdot 10^4$	1.3	0.012
Ванілінова кислота	$1.0 \cdot 10^4$	1.6	0.023
Кверцетин	$7.4 \cdot 10^4$	0.8	0.010

\* Літературні дані.



Залежність періоду індукції окиснення етилбензолу в емульсії від концентрації: а — фенозану-28 (1), іонолу (2); б — етилового ефіру галової кислоти (1), галової кислоти (2).  $C_{АІВН} = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $C_{ДДС} = 3 \cdot 10^{-2}$  М; 343 К.

торів. У першу чергу, спроможністю молекул фенолів утворювати водневі зв'язки з водою, що призводить до блокування реакційного центру (ОН-група). Особливо це позначається на активності гідрофільних фенолів. Зрозуміло, що феноли в емульсії концентруються в спорідненій фазі, але необхідно мати на увазі також здатність їх по-різному розподілятися між водною і органічною фазами, яка залежить від багатьох чинників: розчинності в обох фазах, гідрофільно-ліпофільних властивостей (ГЛВ), поверхневої активності тощо.

Як можна бачити з табл. 1, не спостерігається досить чіткої залежності між антиоксидантною дією фенольних сполук та коефіцієнтом їх розподілу між органічною і водною фазами ( $K_O/K_b$ ), що свідчить про вплив на АОА й інших факторів. Прямолинійні залежності періоду індукції окиснення від концентрації іонолу і фенозану-28 (рисунки, а) свідчать на користь того, що ліпофільні феноли діють переважно в об'ємі органічної фази.

Для більшості гідрофільних фенолів (галова кислота та її етери) не спостерігається такої залежності  $\tau$  від концентрації (рисунок, б). Вигляд кривих можна пояснити з точки зору дії водорозчинних фенолів переважно на межі поділу фаз, а також можливості непродуктивного витрачання таких фенолів у побічних реакціях у водній фазі (з киснем та його активними формами). Дійсно, *o*- і *n*-поліфеноли, як було доведено в роботі [8], вже у слабколужних середовищах взаємодіють з киснем, утворюючи відповідні хінони. Інтенсивність цього процесу залежить від кислотної дисоціації фенолу в воді з утворенням фенолят-аніону. В системі вода—етилбензол кількість таких аніонів залежить, по-перше, від розподілу фенолу між фазами, від концентрації у воді, від полярності органічної фази. Окрім цього, поверхнево-активні речовини (ПАР-емульгатори) в концентраціях, що перевищують критичну (табл. 2), здійснюють специфічний вплив на стабільність фенолу по відношенню до кисню, пов'язаний зі

Т а б л и ц я 2

Вплив концентрації ДДС на антиоксидантну дію ( $\tau/\tau_0$ ) фенолів при окисненні етилбензолу в емульсії (343 К)

$C_{\text{ддс}} \cdot 10^{-2}$ , моль/л	Етиловий етер галової кислоти	Іонол
0.5	3.0	4.8
3.0	2.3	3.2
6.0	1.9	3.2
9.0	2.1	3.1

зміщенням значень  $pK$  фенолу в область нижчих значень у мицелярних розчинах ПАР і, відповідно, до зростання концентрації фенолят-аніонів у воді. Все це обумовлює часткове витрачання гідрофільних фенолів у реакціях прямого окиснення киснем та його активними формами, що і приводить до зменшення антиоксидантної дії таких фенолів у реакції з пероксирадикалами субстрату. Для ліпофільних фенолів (іонол) специфічний вплив ПАР обумовлений частковим розчиненням фенолу всередині мицел у водній фазі, що зменшує концентрацію антиоксиданта в етилбензолі. Локалізацією переважно у водній фазі і активним непродуктивним витрачанням в ній можна пояснити прооксидантні властивості деяких фенолів (протокатехова, ванилінова кислоти, кверцетин) в емульсії ЕТБ,

хоча в гомогенному розчині ці феноли виявляють виражені антиоксидантні властивості по відношенню до радикалів  $RO_2^{\bullet}$  етилбензолу (значення  $k_7$ ). Дуже важливим фактором, що, ймовірно, впливає на рівень АОА фенолів в емульсіях, є також їх спроможність адсорбуватися на міжфазній поверхні [4]. Адсорбція при цьому може як збільшувати, так і зменшувати антиоксидантну дію фенолу в залежності від ролі поверхні поділу в активації процесу окиснення (розкладання пероксидів) та його гальмуванні. Цією обставиною, можливо, пояснюється висока активність пірокатехину і  $\alpha$ -нафтолу як антиоксидантів в емульсії ЕТБ і неочікувано низька активність у цій системі фенозану-23 і гідрохінону.

Таким чином, ліпофільні фенольні сполуки є достатньо ефективними інгібіторами процесу окиснення етилбензолу в емульсії, проте їх АОА є нижчою в порівнянні з гомогенною системою. Гідрофільні феноли при окисненні вуглеводню в емульсії значною мірою втрачають антиоксидантні властивості і можуть бути навіть прооксидантами. Різниця в характері дії ліпо- і гідрофільних фенольних сполук обумовлена рядом факторів, серед яких: розчинність, гідрофільно-ліпофільні властивості (ГЛВ), поверхнева активність, здатність до утворення фенолят-аніонів.

**РЕЗЮМЕ** Установлено, что действие фенольных антиоксидантов при окислении этилбензола в эмульсии имеет ряд особенностей, связанных с влиянием коллоидно-химических факторов системы. Антиоксидантная активность фенолов в эмульсии этилбензол—вода зависит от распределения фенолов между фазами, гидрофильно-липофильных свойств молекул фенолов, их поверхностной активности и кислотной диссоциации в водной фазе.

**SUMMARY** It was established that the action of phenolics antioxidants in the oxidation of ethylbenzene in the emulsion has a number of features associated with exposure to the colloid-chemical factors of the system. Antioxidant activity of phenols in ethylbenzene-water emulsion depends on the distribution of phenols between phases, hydrophilic-lipophilic properties of molecules of phenols, their surface activity and acid dissociation in aqueous phase.

1. *Эмануэль Н.М.* Окисление этилбензола (модельная реакция). -М.: Наука, 1984.
2. *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. -М.: Наука, 1988.
3. *Кучер Р.В.* Химические реакции в эмульсиях. -Киев: Наук. думка, 1973.

4. Frankel E.N., Huang S., Kannar J.B. // J. Agric. Food Chem. -1994. -42. -P. 1054—1059.
5. Івлева Т.Н., Филиппенко Т.А., Николаевский А.Н. Кинетические закономерности ингибированного окисления этилбензола в эмульсии. Материалы IV Международ. конф. “Сучасні проблеми фізичної хімії”. -Донецк, 2009.
6. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
7. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. -М.: Мир, 1974.
8. Книга О.П., Івлева Т.М., Ніколаєвський А.М. та ін. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 10. -С. 102—105.

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

Надійшла 10.05.2011

УДК 661.729.542.92

В.С. Дутка

### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛАУРИЛПЕРОКСИДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изучена реакция термического распада лаурилпероксида в органических растворителях. Показано, что первичный гомолитический распад пероксида в растворах сопровождается реакциями цепного индуцированного разложения, вклад которых в суммарный процесс зависит от природы растворителя. Найденны константы скорости термораспада, параметры индуцированного разложения и энергии активации реакции.

**ВВЕДЕНИЕ.** Лаурилпероксид (ПЛ) широко применяется как инициатор радикальных процессов. Этот инициатор используют для получения полистирола, полиэтилена и других полимеров [1, 2]. Процессы разложения диацильных пероксидов в стироле или растворителях, близких по строению к виниловым мономерам, изучены хорошо и для этого процесса найдены константы скорости и описаны стадии реакции термоллиза [3—5]. В литературе рассмотрены реакции пероксидных инициаторов в суперосновных средах [6, 7]. Исследование влияния реакционной среды на скорость термического распада ПЛ изучено в меньшей мере, а имеющиеся данные часто неполны и противоречивы. В настоящей работе приведены результаты изучения термоллиза ПЛ в различных органических растворителях. Результаты этого исследования могут быть полезны для расчетов радикальных процессов, протекающих при участии ПЛ в органических средах.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Все органические растворители, которые использовали в работе, тщательно очищали согласно методикам [8, 9] и перегоняли в атмосфере аргона. Лаурилпероксид синтезировали из хлорангидрида лауриловой кислоты и пероксида натрия. После синтеза ПЛ несколько раз прекристаллизовывали. После очистки содержание ПЛ в изучаемых

образцах, согласно данным иодометрического анализа, составляло 98.5—99.5 %. Скорость термического распада ПЛ изучали ампульным методом. Рассчитанное количество инициатора в соответствующем растворителе помещали в ампулу, продували аргоном и запаивали. Ампулы помещали в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью  $\pm 0.05$  К, через определенное время ампулу извлекали из термостата и резко охлаждали. Ампулу вскрывали и анализировали на содержание неразложившегося ПЛ иодометрически [10]. Применение этой методики дает надежные, хорошо воспроизводимые результаты.

Процесс термоллиза ПЛ хорошо описывается кинетическим уравнением скорости реакции первого порядка (рис. 1). Однако скорость термической деструкции исследуемого пероксида зависит от природы растворителя. Так, при 348 К в тетрахлорметане процесс протекает с наименьшей скоростью, а в пропанол-2 скорость реакции в 16 раз выше. По тангенсу угла наклона зависимостей рис. 1 на начальных стадиях процесса были рассчитаны эффективные константы скорости термоллиза ( $k$ ), численные значения которых приведены в табл. 1. С увеличением температуры величины  $k$  растут. По температурной зависимости численных значений  $k$  были рассчитаны суммарные энергии активации процесса термического распада ПЛ ( $E_a$ )

© В.С. Дутка, 2011