

4. Четвериков В.В., Гринченко Н.Н. // Матеріали міжнародної наук.-техн. конф. "Проблеми і рішення у сфері поводження з небезпечними відходами", 19–23 червня 2006 р. (с. Піщане, Крим). -Київ: Знання, 2006. -С.103—109.
5. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. -М.: Металлургия, 1994.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. -М: Наука, 1982.

Институт газа НАН Украины, Киев
Национальный технический университет Украины
"КПИ", Киев

Поступила 12.01.2009

УДК 544.146.5:547.56+543.395

О.П. Книга, Т.М. Івлева, А.М. Ніколаєвський, Т.А. Філіпенко, О.І. Хижан

ОКИСНЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СПОЛУК У ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

Вивчено закономірності окиснення молекулярним киснем ряду водорозчинних фенольних сполук (ФС) у водно-органічних системах і розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР) у лужному середовищі. Встановлено, що вплив органічної фази залежить від її полярності і пов'язаний із міжфазним розподілом ФС. У присутності міцел нейоногенної і аніоноактивної ПАР процес інтенсифікується внаслідок зсуву рК фенолів в область нижчих значень, у слабколужному середовищі — в разі ФС із високими кислотними властивостями. Особливості окиснення ФС у водних дисперсіях обумовлені зміною концентрації фенолят-аніонів у водній фазі.

При дослідженні антиоксидантної активності фенольних сполук (ФС) у водних дисперсіях органічних речовин, що служать моделями природних харчових і біологічних об'єктів, часто одержують результати, які не узгоджуються з класичними уявленнями про інгібування радикально-ланцюгових процесів окиснення. У ряді випадків деякі сполуки — ефективні антиоксиданти в гомогенних системах, в гетерогенних умовах змінюють свою активність аж до прояву прооксидантної дії [1]. Це може бути пов'язано з прямим окисненням ФС киснем повітря, що приводить не тільки до непродуктивного витрачання інгібітору, але і до додаткового ініціювання радикально-ланцюгового процесу в результаті виникнення нових радикалів (феноксильного, гідроксильного і т.д.).

Відомо, що феноли в неполярних середовищах при відносно низьких температурах реагують з киснем повільно ($E_a \gg 100$ кДж/моль [2, 3]), проте у воді завдяки утворенню фенолят-аніона енергетичний бар'єр в реакції переносу електрона знижується, що сприяє окислювальним перетворенням, особливо помітним у присутності домішок йонів металів змінної валентності [4]. Вважають, що ініціюють окиснення активні форми кисню, утворення яких під дією тепла є послідовністю реакцій

його відновлення [5, 6].

Мета даної роботи — дослідження закономірностей окиснення водорозчинних фенольних сполук молекулярним киснем у воді і в емульсії типу масло/вода, а також впливу на цей процес поверхнево-активних речовин, що використовуються у водно-органічних дисперсіях для колоїдної стабілізації та диспергування масляної фази.

Субстрати окиснення — наступні фенольні сполуки: *n*-оксибензойну, ванілінову, бузкову, ферулову і галову кислоти, етиловий ефір галової кислоти, кверцетин (Merck) використовували без додаткового очищення; гідрохінон і пірокатехін очищали сублімацією під вакуумом. Поверхнево-активні речовини — промислові зразки додецилсульфату натрію (ДДС) і цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) — перекристалізували з етанолу, поліоксіетиленсорбітан моноолеат — твін-80 (твін) (AppliChem GmbH) застосовували без додаткового очищення.

Коефіцієнт розподілу фенолів між органічною і водною фазами (*P*) визначали при кімнатній температурі як відношення їх рівноважних концентрацій у цих фазах. Вміст ФС в органічній фазі встановлювали фотоколориметричним методом після проведення реакції із стабільним радикалом 2,2'-

© О.П. Книга, Т.М. Івлева, А.М. Ніколаєвський, Т.А. Філіпенко, О.І. Хижан, 2009

дифенілпкірилгідразилом, у водній фазі — як різницю між приготованою аналітичною концентрацією (від $5.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) і концентрацією в органічній фазі. Швидкість поглинання кисню вимірювали на газометричній установці з об'ємом реакційної суміші 5 мл при парціальному тиску кисню 1 атм. ФС окиснювали у водному фосфатному буфері при варіюванні концентрації субстратів і температури.

Помітне поглинання кисню розчинами фенолів спостерігали лише при $\text{pH} > 7$ і тільки при окисненні *o*- і *n*-поліфенолів, які представлені в табл. 1, — галової кислоти (ГК), етилового ефіру галової кислоти (ЕЕГК), гідрохінону (ГХ) і пірокатехіну (ПК). Про перебіг окислювальних перетворень у розчинах фенолів свідчить зміна забарвлення реакційної суміші, що відбувається в результаті утворення хіноїдних сполук із хромофорною системою зв'язків.

Одержані кінетичні криві поглинання кисню (рис. 1) аналогічні для всіх досліджених поліфенолів і мають вид кривих із насиченням. При низьких швидкостях поглинання кисню спостерігаються періоди індукції (τ), що зникають при підвищенні pH середовища і температури. Інтенсифікація окиснення з ростом pH підтверджує необхідність кислотної дисоціації фенолу.

Вивчено вплив концентрації фенолу на кінетику процесу. Дані, одержані при окисненні ГХ, приведені на рис. 2. Збільшення концентрації гідрохінону приводить до прискорення процесу. Причому, слід зазначити, що максимальний об'єм поглиненого кисню ($[\text{O}_2]_{\text{max}}$) більшою мірою залежить від $[\text{ГХ}]$, ніж максимальна швидкість окиснення (W_{O_2}).

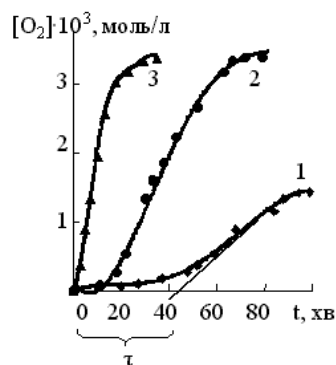


Рис. 1. Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні етилового ефіру галоївої кислоти ($[\text{ЕЕГК}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) у фосфатному буфері: 1 — pH 7.4, 308 К; 2 — pH 7.4, 323 К; 3 — pH 9.0, 323 К.

Кінетику поглинання кисню при гомогенному окисненні ФС у фосфатному буфері порівнювали з кінетикою процесу в гетерогенних системах (емульсіях 1:3 за об'ємом хлорбензолу або *n*-бутанолу в фосфатному буфері). Дані по окисненню ЕЕГК приведені на рис. 3. У порівнянні з гомогенним окисненням (крива 1) значення $[\text{O}_2]_{\text{max}}$ зростає, якщо дисперсною фазою є хлорбензол (крива 2), у разі *n*-бутанолу (крива 3) — істотно знижується. Такі закономірності можуть бути пов'язані з розподілом ФС між фазами гетерогенної системи. Оскільки, як було перевірено, ФС не окиснюється молекулярним киснем при низьких температурах у бутанолі і в хлорбензолі, то окиснюється лише та частина фенолу, що знаходиться у воді. Згідно з одержаними нами даними по розподілу ФС між водною і органічною фазами, перехід гідрофільних фенолів в органічну фазу за-

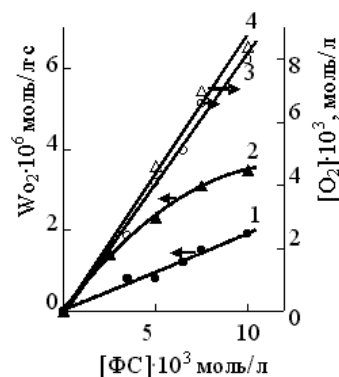


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення гідрохінону молекулярним киснем у водному середовищі (1, 2) і максимальної концентрації поглиненого кисню (3, 4) від вмісту в системі фенолу при варіюванні pH : 1, 3 — pH 7.4; 2, 4 — pH 7.9. $T = 323$ К.

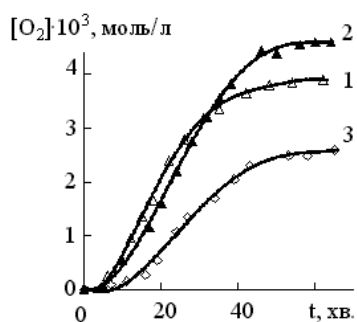


Рис. 3. Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні етилового ефіру галоївої кислоти у фосфатному буфері (1); в емульсії (1:3 за об'ємом) хлорбензолу в фосфатному буфері (2) і *n*-бутанолу в фосфатному буфері (3) при pH 7.9; $[\text{ЕЕГК}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T = 323$ К.

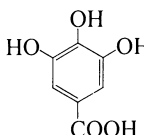
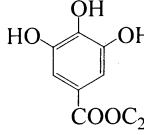
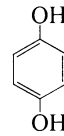

лежить від її полярності: *P* (ЕЕГК) у системі бутанол—вода майже в 40 разів вище, ніж в системі ХБ —вода (табл. 1). В результаті при постійності вмісту фенолу і загального об'єму реакційної системи відбувається концентрування ФС у водній фазі в разі суміші з ХБ у порівнянні з гомогенним окисненням. У системі бутанол—вода, де значна частина ЕЕГК переходить в бутанол, концентрація ФС у воді знижується. Внаслідок цього, в емульсії з ХБ процес окиснення ЕЕГК дещо прискорюється, а з бутанолом — гальмується (рис. 3).

Присутні в розчині поверхнево-активні речовини часто не є інертними при протіканні хімічних реакцій [9]. Досліджено вплив на процес окиснення ФС аніонактивної ПАР — додецилсульфата натрію при зміні рН середовища у порівнянні з окисненням без ПАР (табл. 2). Згідно з отриманими даними, швидкість поглинання кисню залежить від природи поліфенолу — вище при окисненні ФС із більш вираженими кислотними властивостями — високим значенням константи кислотної дисоціації першої ОН-групи фенолу ($pK = -\lg K_{\text{дис}}$) (табл. 1), тобто W_{O_2} залежить від концентрації фенолят-аніонів у розчині. У всіх випадках максимальна швидкість окиснення зростає при підвищенні рН середовища, причому істотніше у розчині ДДС, ніж у воді.

Визначено, що при концентрації емульгатора нижче за критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) ефектів не виявлено, тому вплив ПАР на кінетику процесу окиснення ФС пов'язаний з присутністю в системі міцел. Порівнювали кінетику поглинання кисню при окисненні ФС у розчинах аніонного (ДДС), нейногенного (твін) і катіонактивного (ЦПХ) ПАР та без ПАР. Відомо, що феноли здатні солубілізуватися міцелами за рахунок гідрофобних, йонних взаємодій, водневих зв'язків [9, 10], при цьому відбувається багаторазове концентрування речовини. Для ФС водне середовище замінюється порівняно неполярним середовищем міцели, і, як наслідок, швидкість їх окиснення в міцелярних розчинах ПАР повинна бути нижче, ніж у воді за інших рівних умов. Але отримані нами дані по окисненню ГК не узгоджуються з цим. Із рис. 4 видно, що не тільки у розчинах ДДС, але і твіну окиснення ГК інтенсифікується. Ймовірно, крім солубілізації, на процес впливає зсув рК кислот в область

Т а б л и ц я 1

Характеристика субстратів окиснення і коефіцієнти їх розподілу між водною і органічною фазами (*P*)

ФС	Структура	рК [7, 8]	<i>P</i>		
			етил-бензол	хлор-бензол	<i>n</i> -бутанол
Галова кислота		8.7	0.006	0.022	0.530
Етиловий ефір галової кислоти		8.4	0.016	0.040	1.340
Гідрохінон		10.3	0.015	0.035	5.200
Пірокатехін		13.7	0.008	0.033	6.750

Т а б л и ц я 2

Максимальна швидкість окиснення фенольних сполук ($W_{O_2} \cdot 10^6$, моль/л·с) у фосфатному буфері і в мицелярному розчині додецилсульфату натрію ($T=323$ К; $[ФС] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

[ДДС], моль/л	рН	Галова кислота	Етиловий ефір галової кислоти	Гідрохінон	Пірокатехін
0	7.2	0.3	0.2	0.2	0
	7.4	1.6	1.2	1.0	0.4
	7.9	2.6	2.2	2.2	0.7
$3 \cdot 10^{-2}$	7.2	0.9	0.2	0.2	0
	7.4	1.9	1.3	0.9	0.4
	7.9	2.8	2.4	2.3	0.8

нижчих значень, який відбувається в мицелярних розчинах ПАР [9, 10] і приводить до зростання концентрації фенолят-аніонів у воді.

Підтверджують припущення про вплив зсуву рК дані по окисненню пірокатехіну у розчині нейногенної ПАР у порівнянні з дослідом без емульгатора (рис. 5). При рН 7.4 ПК добре солубі-

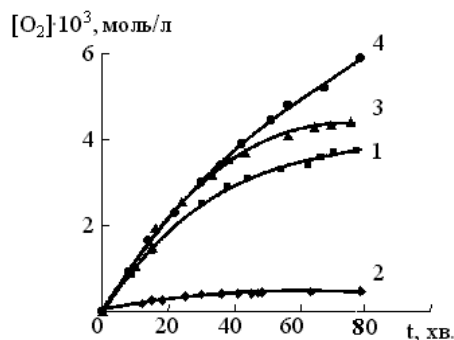


Рис. 4. Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні галлової кислоти в фосфатному буфері без ПАВ (1) і в присутності: 2 — [ЦПХ] = $1 \cdot 10^{-2}$; 3 — [ДДС] = $3 \cdot 10^{-2}$; 4 — [твін] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 323$ К, рН 7.4; [ГК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

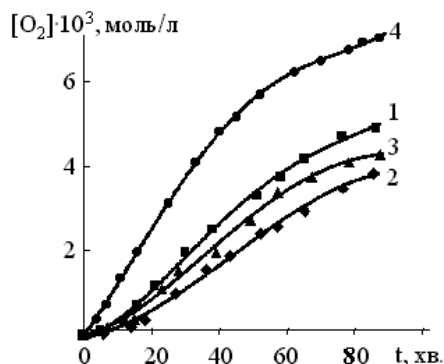


Рис. 5. Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні пірокатехіну в фосфатному буфері, $T = 323$ К: 1 — рН 7.4, [ПК] = $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 — рН 7.4, [ПК] = $1.5 \cdot 10^{-2}$, [твін] = $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — рН 9.0, [ПК] = $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 — рН 9.0, [ПК] = $5.0 \cdot 10^{-3}$; [твін] = $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

лізується, утворює на поверхні міцел достатньо міцні комплекси за рахунок водневих зв'язків [7, 10]; швидкість поглинання кисню у присутності твіну нижче, ніж без ПАВ (криві 1,2). При підвищенні рН системи (рН 9) та його наближенні до рК фенольної групи спостерігається зворотне: окиснення ПК у присутності твіну інтенсифікується (криві 3,4), із-за зсуву рК комплекси руйнуються і збільшується концентрація фенолят-аніонів у воді. В розчині ЦПХ окиснення ГК в даних умовах сповільнюється (рис. 4).

Отже, вплив емульгаторів на окиснення ФС молекулярним киснем у водному середовищі багатоплановий, залежить від будови молекул полі-

фенолів, співвідношення кислотних і гідрофобних властивостей ФС. Фактори, що сприяють підсиленню кислотної дисоціації ФС і підвищенню концентрації фенолят-аніонів у водній фазі, інтенсифікують окиснення.

РЕЗЮМЕ. Изучены закономерности окисления молекулярным кислородом ряда водорастворимых фенольных соединений (ФС) в водно-органических системах и растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) в щелочной среде. Установлено, что влияние органической фазы зависит от ее полярности и связано с межфазным распределением ФС. В присутствии мицелл неионогенного и анионоактивного ПАВ процесс интенсифицируется вследствие сдвига рК фенолов в область более низких значений, в слабощелочной среде — в случае ФС с высокими кислотными свойствами. Особенности окисления ФС в водных дисперсиях обусловлены изменением концентрации фенолят-анионов в водной фазе.

SUMMARY. The regularities of some watersoluble phenolic compounds (PhC) row oxidation by molecular oxygen in the water-organic systems and surfactant solutions in alkaline medium have been studied. It is established that the influence of organic phase which depends on the phase polarity is related to the interphase partition of PhC. In presence of non-ionic and anionic surfactant micells the process is intensified due to PhC pK change, in low alkali medium — in the case of PhC with high acid properties. The peculiarities of PhC oxidation in dispersed systems are conditioned by changing of PhC-anions concentration in water.

1. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Palanga G. // Free Radical Biology & Medicine. -1996. -**20**, № 7. -P. 933—956.
2. Николаевский А.Н., Филиппенко Т.А., Кучер Р.В. // Журн. орган. химии. -**16**, № 2. -С. 331—336.
3. Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. -1998. -**39**, № 1. -С. 21—27.
4. Худяков И.В., Кузьмин В.А. // Успехи химии. -1975. -**44**, вып. 10. -С. 1748—1771.
5. Першина Е.Д., Вяткина О.В., Каздобин К.А. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 2. -С. 87—94.
6. Брусков В.И., Масалимов Ж.К., Черников А.В. // Докл. РАН. -2002. -**384**, № 6. -С. 821—824.
7. Schwarz K., Frankel E.N., German J.B. // Fett / Lipid. -1996. -**98**, № 3. -P. 115—121.
8. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Наук. думка, 1974.
9. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. -1973. -**42**, вып. 10. -С. 1729—1756.
10. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Федорчук О.И. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 2. -С. 111—116.