

- иностр. лит., 1962.
12. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Шейн С.М. // Журн. общ. химии. -2011. -81, № 9. -С. 1506—1510.
  13. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
  14. Олейник Н.М., Литвиненко Л.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. -Киев: Наук. думка, 1981.
  15. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
  16. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. -М.: Мир, 1982.

Институт химической технологии  
и промышленной экологии, Рубежное

Поступила 16.08.2011

УДК 544:547.56;54-185

**А.М.Ніколаєвський, Т.М.Івлєва, В.В.Виноградов**

### **ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК МІЖ ОРГАНІЧНОЮ ТА ВОДНОЮ ФАЗАМИ**

Досліджено закономірності розподілу фенольних сполук різної природи між органічною і водною фазами – фактору, з яким пов'язані особливості дії антиоксидантів у гетерогенних системах. Визначено коефіцієнти розподілу для ряду фенолів. Встановлено, що цей параметр не залежить від іонної сили розчину та температури, але зростає зі збільшенням діелектричної сталої ( $\epsilon$ ) органічного розчинника; у разі флавоноїдів, фенолкарбонових і оксикоричних кислот — збільшується зі зменшенням рН водної фази від 8.3 до 1.0, тоді як для пірокатехіну, гідрохінону, іонолу та його похідних він практично не змінюється, що пов'язано з особливостями кислотної дисоціації сполук у водних розчинах.

**ВСТУП.** Різні матеріали у процесі експлуатації або зберігання піддаються окиснювальній деградації. На практиці такі системи стабілізують за допомогою антиоксидантів (АО), найчастіше — фенольних сполук (ФС). Антиоксиданти залежно від умов ведуть себе неоднозначно: так, при переході від гомогенної системи до гетерогенної водно-органічної їх ефективність не зберігається. Тому для прогнозування поведінки фенольних сполук у таких системах необхідні дані про міжфазний розподіл антиоксидантів. Речовина, яка ефективно інгібує в одній емульсійній системі, може бути цілком неефективна в іншій. Процес окиснення етилбензолу є одною із найбільш досліджених модельних систем, на якій вивчені кінетичні закономірності дії багатьох антиоксидантів, визначені константи швидкості реакцій фенолів ( $k_7$ ) із пероксирадикалами [1—4]. Відомо [5], що в емульсії механізм окиснення вуглеводнів суттєво не відрізняється від гомогенного рідкофазного окиснення. У зв'язку з цим доцільно використовувати реакцію окиснення етилбензолу в емульсії в якості модельної при досліджен-

ні гетерофазних процесів.

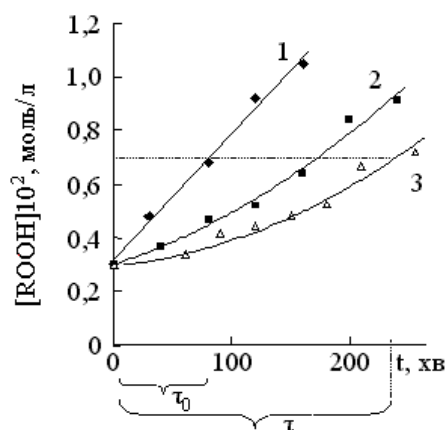
Метою даної роботи є вивчення розподілу фенольних антиоксидантів різної природи у водно-органічних системах, а також виявлення факторів, які впливають на цей показник.

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Етилбензол (ЕТБ) очищали за стандартною методикою з перегонкою під вакуумом. Для стабілізації емульсії етилбензолу в систему додавали поверхнево-активну речовину (ПАР) — додецилсульфат натрію (ДДС), який очищали за методикою [6]. Галову кислоту, етиловий ефір галової кислоти, кавову кислоту, кверцетин, гідрохінон, пірокатехін, фенозан-23, іонол очищали шляхом перекристалізації із метилового спирту з подальшою сублімацією.

Окиснення етилбензолу киснем повітря проводили в емульсії прямого типу масло — вода при співвідношенні фаз 1:4 у реакторі барботажного типу. Емульсію готували додаванням етилбензолу з розчиненим у ньому ініціатором до заздалегідь приготованого розчину емульгатора (додецилсульфата натрію) з подальшим інтенсивним

© А.М.Ніколаєвський, Т.М.Івлєва, В.В.Виноградов, 2012

струшуванням протягом 5 хв. Кінетику процесу окиснення контролювали за накопиченням пероксидних сполук (ПС), вміст яких визначали йодометричним методом. Концентрацію ПС розраховували на об'єм вуглеводневої фази. Швидкість накопичення ПС ( $W_{\text{ПС}}$ ) визначали за тангенсом кута нахилу дотичних до початкових ділянок кінетичних кривих. Антиоксиданти попередньо розчиняли в спорідненій фазі.



Кінетичні криві накопичення перекисних сполук при ініційованому окисненні етилбензолу в емульсії (1:4) без (1) та в присутності  $5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л галлової кислоти (2) і фенозану-28 (3).  $T=343$  К;  $C_{\text{АІБН}}=1.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{\text{ПАР}}=3.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Практично всі досліджені фенольні сполуки в емульсії етилбензол—вода (1:4) виявляють більш низьку антиоксидантну активність у порівнянні з гомогенними системами, не даючи чітко вираженого періоду індукції (рисунок). Тому за період індукції було обрано час, необхідний для досягнення в емульсії концентрації перекисних сполук  $7.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л. У якості параметра, який характеризує ефективність фенольних сполук в емульсії, було обрано відношення періодів індукції в присутності антиоксиданту ( $\tau$ ) к періоду індукції за його відсутності ( $\tau_0$ ).

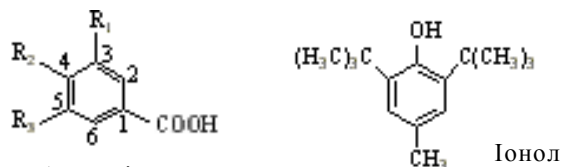
Показано, що в гетерогенній системі, на відміну від гомогенної, більш ефективними є ліпофільні фенольні сполуки, тоді як гідрофільні виявили низьку антиоксидантну активність чи виступали навіть у якості прооксидантів (кверцетин) (табл. 1). Причиною значного зниження ефективності гідрофільних фенольних сполук в емульсіях може бути їх розподіл між водною та органічною фазами.

Т а б л и ц я 1

Значення  $t/t_0$  при окисненні етилбензолу в емульсії (1:4) в присутності фенольних антиоксидантів та константи швидкості реакції взаємодії фенольних сполук із пероксирадикалами етилбензолу ( $k_7$ )

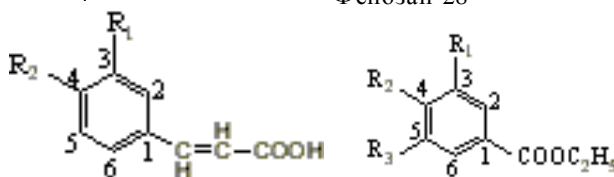
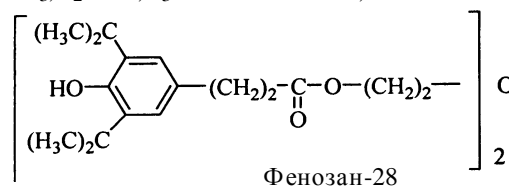
Антиоксидант	$\tau/\tau_0$	$k_7$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> [2]
Іонол	3.2	$1.3 \cdot 10^4$
Фенозан-28	3.8	$1.5 \cdot 10^4$
Галова кислота	2.0	$4.0 \cdot 10^5$
Етиловий ефір галлової кислоти	2.3	$4.8 \cdot 10^5$
Гідрокінон	2.5	$1.5 \cdot 10^5$
Кавова кислота	1.7	$8.9 \cdot 10^4$
Кверцетин	0.8	$7.4 \cdot 10^4$

У зв'язку з цим були визначені коефіцієнти розподілу ряду фенольних сполук різних класів:



Окисбензойні кислоти:

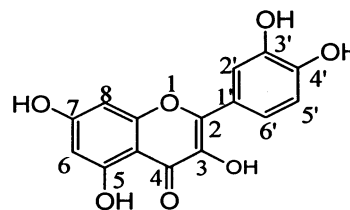
- $R_1=R_2=R_3=OH$  – галова,
- $R_1=R_2=OH, R_3=H$  – протокатехова,
- $R_1=R_3=OCH_3, R_2=OH$  – бузкова,
- $R_1=OCH_3, R_2=OH, R_3=H$  – ванілінова;



Гідроксикоричні кислоти:

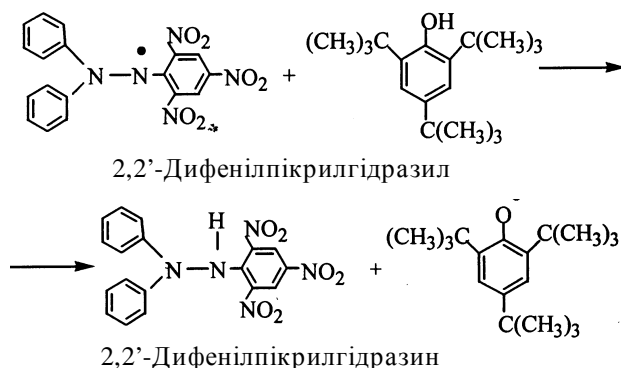
- $R_1=R_2=OH$  – кавова,
- $R_1=OCH_3, R_2=OH$  – ферулова;

Етиловий ефір галлової кислоти;



Кверцетин.

Фенольні сполуки попередньо розчиняли в спорідненій фазі (галову кислоту, етиловий ефір галової кислоти, кавову кислоту, кверцетин, гідрохінон, пірокатехін — у воді; іонол, фенозан-23 — в етилбензолі) в концентрації  $0.5\text{--}1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Змішували органічну та водну фази при співвідношенні 1:4. Суміш далі струшували до досягнення рівноважного розподілу при температурі  $293 \pm 2$  К. Час, необхідний для досягнення рівноваги, як було визначено в окремих дослідках, складає 25—30 хв. Після розшарування водно-органічної системи визначали рівноважну концентрацію фенольних сполук в органічній фазі ( $[\text{PhOH}]_o$ ). Кількість антиоксидантів у водній фазі ( $[\text{PhOH}]_в$ ) розраховували як різницю концентрацій у вихідному розчині та в органічній фазі. Концентрацію фенольних сполук встановлювали фотоколориметричним методом на фотометрі КФК-3 з градуовальним графіком після проведення реакції зі стабільним радикалом 2,2'-дифенілпікрілгідразилом, який знебарвлюється фенолами по реакції [7]:



Коефіцієнт розподілу  $P$  розраховували за формулою [8]:

$$P = \frac{[\text{PhOH}]_o}{[\text{PhOH}]_в}$$

де  $[\text{PhOH}]_o$  і  $[\text{PhOH}]_в$  — рівноважні концентрації фенольної сполуки в органічній та водній фазах.

У табл. 2 представлені значення коефіцієнтів розподілу досліджених фенольних сполук. Для визначення зв'язку коефіцієнта розподілу з будовою антиоксидантів були розраховані числа гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) за методом Гриффіна, згідно з яким числа ГЛБ конкретної хімічної сполуки розраховуються з урахуванням вкладу кожної структурної одиниці по формулі [9]:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_Г - \Sigma(\text{ГЛБ})_Л$$

Т а б л и ц я 2

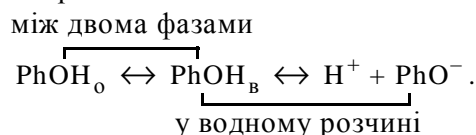
Значення ГЛБ молекул фенолів та коефіцієнтів їх розподілу між фазами у системі етилбензол—вода (1:4)

Антиоксидант	$P$	ГЛБ
Кверцетин	0.011	15.30
Галова кислота	0.006	13.91
Етиловий ефір галової кислоти	0.016	12.96
Протокатехова кислота	0.007	12.01
Бузкова кислота	0.013	11.72
Кавова кислота	0.020	10.80
Ванілінова кислота	0.013	10.84
Ферулова кислота	0.240	9.97
Пірокатехін	0.008	9.61
Гідрохінон	0.015	9.61
Іонол	9.6	3.45
Фенозан-28	218	3.08

де  $\Sigma(\text{ГЛБ})_Г$ ,  $\Sigma(\text{ГЛБ})_Л$  — сума групових чисел гідрофільних і ліпофільних фрагментів молекули відповідно.

Для бензольного кільця значення ГЛБ приймали рівним  $2.5 \cdot \text{CH}_2$ -групи. Із даних табл. 2 видно, що сполуки з високими значеннями чисел ГЛБ локалізуються переважно у водній фазі, а з низькими — в органічній.

Вивчено вплив рН водної фази на коефіцієнт розподілу фенольних сполук різної природи (табл. 3). Для галової та кавової кислот, кверцетину і етилового ефіру галової кислоти спостерігається значне збільшення коефіцієнта із зменшенням рН водної фази, тоді як для пірокатехіну, гідрохінону, іонолу та фенозану-28 коефіцієнт розподілу не залежить від рН водного розчину. Це пов'язано з тим, що водорозчинні фенольні сполуки є слабкими електролітами, які у водній фазі дисоціюють із утворенням заряджених іонів. Між водним розчином кислоти і розчинником встановлюється наступна рівновага:



Іони сильно піддаються сольватації молекулами води, внаслідок чого утрудняється перехід речовини з водної фази в органічну. Тому кількість фенольної сполуки, яка перейшла в органічну фазу, значною мірою буде залежати від

Т а б л и ц я 3

## Вплив рН водної фази на коефіцієнт розподілу фенольних антиоксидантів між водною і органічною фазами

Антиоксидант	рН							$pK_{a1}$
	1.0	3.0	4.3	5.9	6.7	7.5	8.3	
Галова кислота	0.025	0.017	0.009	0.006	0	0	0	4.41
Етиловий ефір галової кислоти	0.035	0.028	0.026	0.016	0.016	0.016	0.016	6.80
Кавова кислота	0.049	0.040	0.034	0.020	0.010	0.005	0.004	—
Кверцетин	0.019	0.015	0.013	0.0012	0.011	0.010	0.007	—
Гідрохінон	0.016	0.014	0.015	0.015	0.015	0.014	0.015	10.35
Пірокатехін	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	9.39
Фенозан-28	218	246	246	218	218	246	218	—
Іонол	9.95	9.60	9.58	9.90	9.72	9.58	9.95	—

рН водного розчину. Чим більше константа дисоціації слабкої кислоти, тим сильніше вона дисоціює на іони у водному розчині і сольватується молекулами води. Тому для гідрохінону і пірокатехіну, які мають більш низькі значення константи дисоціації ( $pK_{a1}$ ), ніж фенілкарбонові кислоти, коефіцієнт розподілу не змінюється у даному інтервалі рН. Іонол і фенозан-28 мають об'ємні трет-бутильні замісники в орто-положенні до гідроксильної групи, які перешкоджають сольватації та дисоціації ОН-групи. Ці сполуки практично нерозчинні у воді і мають високі значення коефіцієнтів розподілу, які не залежать від рН водної фази (табл. 3).

У технології приготування емульсій, у тому числі харчових продуктів, часто застосовують добавки солей. Від введення у водний розчин великих кількостей добре розчинних солей розчинність деяких сполук унаслідок сольового ефекту може змінюватись, що може приводити до зміни коефіцієнта розподілу. Встановлено, що у випадку іонолу і етилового ефіру галової кислоти добавка NaCl в інтервалі концентрацій 0.01—1.0 моль/л суттєво не змінює коефіцієнт розподілу ФС.

Досліджений також вплив температури на розподіл іонолу і етилового ефіру галової кислоти між фазами. Виявлено, що в інтервалі 20—80 °С коефіцієнт розподілу фенольних сполук між водою та етилбензолом не залежить від температури. Це пов'язано, напевно, з приблизно однаковим впливом підвищення температури на розчинність даних сполук в обох фазах.

На коефіцієнт розподілу впливає природа органічної фази. Із зростанням діелектричної про-

Т а б л и ц я 4

## Вплив природи органічної фази на коефіцієнт розподілу фенольних сполук

Фенольна сполука	Етилбензол ( $\epsilon=2.4$ )	Дихлорбензол ( $\epsilon=7.5$ )
Пірокатехін	0.008	0.033
Галова кислота	0.006	0.022
Етиловий ефір галової кислоти	0.016	0.040
Іонол	9.60	29.9
Фенозан-28	218	640
Кавова кислота	0.020	0.182
Кверцетин	0.011	0.150

никності ( $\epsilon$ ) органічного розчинника коефіцієнт розподілу збільшується практично для всіх досліджених фенольних сполук (табл. 4). Тобто, чим більш полярна органічна фаза, тим більша кількість фенольної сполуки переходить до неї.

Таким чином, коефіцієнт розподілу антиоксидантів у системі етилбензол—вода суттєво залежить від рН водної фази, природи органічного розчинника і структури фенольної сполуки та мало змінюється з ростом іонної сили і температури. Розподіл фенольних антиоксидантів між фазами у гетерогенній системі є одною з причин зміни їх антиоксидантної активності в гетерофазних процесах у порівнянні з гомофазними.

РЕЗЮМЕ. Исследованы закономерности распределения фенольных соединений различной природы между органической и водной фазами — фактора, с

которым связаны особенности действия антиоксидантов в гетерогенных системах. Определены коэффициенты распределения для ряда фенолов. Установлено, что этот параметр не зависит от ионной силы раствора и температуры, но возрастает с увеличением диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) органического растворителя, а в случае флавоноидов, фенолкарбоновых и оксикоричных кислот увеличивается с уменьшением pH водной фазы от 8.3 до 1.0, тогда как для пирокатехина, гидрохинона, ионола и его производных он практически не изменяется, что связано с особенностями кислотной диссоциации соединений в водных растворах.

**SUMMARY.** It is studied the regularities of different nature phenolic compounds partition between organic and aqueous phases, of the factor, which is associated with antioxidants effectiveness in heterogeneous systems. The partition coefficients for a number of phenols are determined. It was shown that the values of coefficients don't depend on ionic strength of solution and temperature of the system and increase with the increasing of an organic solvent dielectric constant ( $\epsilon$ ). It is established that the partition coefficients of flavonoids, phenylcarboxylic and oxycinnamic acids increase with pH of the water phase changing from 8.3 to 1.0, whereas in the case of catechol, hydroquinone, ionol and its derivatives

their remains practically unchanged due to peculiarities of their dissociation in aqueous solutions.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. - Boca Raton: FL Taylor & Francis, 2005.
2. Белая Н.И., Овчарова О.Ю., Николаевский А.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -**40**, № 4. -С. 227—232.
3. Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. -М.: Черноголовка, 1997.
4. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность. -М.: Наука, 1988.
5. Кучер Р.В., Карбан В.И. Химические реакции в эмульсиях. -Киев: Наук. думка, 1973.
6. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. -Воронеж: Наука, 1984.
7. Сиггва С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. -М.: Мир, 1974.
8. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. -Горький: Наука, 1973.
9. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ и применения. -СПб: Профессия, 2005.