

УДК 541.182: 541.128

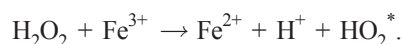
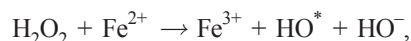
МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ИНИЦИАТОРЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Н.А. Трунова, Д.А. Круговов, Ю.Г. Богданова, О.Т. Касаикина

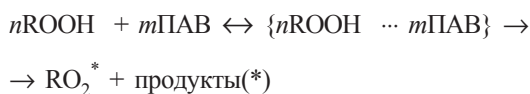
(кафедра коллоидной химии; e-mail: Natalia.Trunova@gmail.com; Kasaikina@chph.ru)

Исследовано влияние природы поверхностно-активного вещества (ПАВ), пероксида (ROOH) и среды на скорость инициирования радикалов в смешанной мицеллярной системе ПАВ–ROOH. Установлено, что катионные ПАВ, в отличие от анионных или неионных ПАВ, катализируют распад ROOH на радикалы. В органической среде каталитическое действие катионных ПАВ проявляется в большей степени, чем в водном растворе. Каталитическое действие ПАВ сильно зависит от природы противоиона. Наиболее высокую каталитическую активность проявляет хлорид цетилтриметиламмония.

Многие промышленно значимые процессы, такие, как радикальная полимеризация, окисление органических соединений, радикально-цепное хлорирование, сульфохлорирование, теломеризация, структурирование полимеров, проводят с добавками инициаторов свободных радикалов [1]. Наиболее распространенными инициаторами являются пероксиды, азосоединения и элементоорганические соединения, которые обеспечивают необходимые скорости инициирования при повышенной температуре (50–100°C). При низкой температуре применяют фотоиницирование и окислительно-восстановительные системы. Так, система H₂O₂–FeSO₄, известная как реактив Фентона, генерирует радикалы по схеме [1, 2]:



В подобных реакциях осуществляется окислительно-восстановительное инициирование радикалов при взаимодействии органических гидропероксидов с соединениями других переходных металлов [2]. В работах [3–9] было показано, что катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) цетилтриметиламмоний бромид (СТАВr) оказывает каталитическое действие на процессы радикально-цепного окисления углеводов и липидов молекулярным кислородом подобно соединениям переходных металлов. Ключевой реакцией, определяющей каталитическое действие СТАВr, является ускоренный распад гидропероксида на свободные радикалы:



В отличие от СТАВr, анионные ПАВ додецилсульфат натрия (SDS) и аэрозоль ОТ (AOT) либо не

оказывают влияния на скорость окисления, либо уменьшают ее [4, 8, 11].

В данной работе проведено исследование влияния природы поверхностно-активного вещества (ПАВ), пероксида (ROOH) и среды на скорость инициирования радикалов в смешанной мицеллярной системе ПАВ–ROOH с целью выявления наиболее активных сочетаний для генерирования радикалов в мягких условиях.

Экспериментальная часть

Катионные поверхностно-активные вещества производства “Fluka” (Швейцария): хлорид (СТАCl), бромид (СТАBr) и гидросульфат цетилтриметиламмония (СТАНСO₄), бромид дицетилдиметиламмония (DCDMABr), бромид цетилпиридиния (CPBr) перед опытами дополнительно сушили в вакууме.

Гидропероксид α-фенилизопропила (кумила) (ГПК) фирмы “Aldrich” (США) тщательно очищали по методике, подробно описанной в [10]. Гидропероксид лимонена (ГПЛ) получали в результате автоокисления R(+)-лимонена молекулярным кислородом при 70°C. Пероксид водорода (H₂O₂) (“Реахим”, Россия) марки «ч.д.а.» (30%-й раствор) использовали без дополнительной очистки; хлорбензол и воду дважды перегоняли.

Концентрацию гидропероксидов в опытах определяли методом йодометрического титрования. Скорость образования радикалов определяли методом ингибиторов с использованием кверцетина(3,3',4',5,7-пентагидроксифлавонон) (Q) производства фирмы “Fluka” (Швейцария) и стабильного нитроксильного радикала 4-(спиротетрагидрофурил-2')-2-спироциклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-оксила (>NO[•]) в качестве акцептора свободных радикалов. При взаимодействии >NO[•] с пероксильными радикалами образуется хи-

нон-нитрон (X), имеющий интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра [12].

Распад пероксида проводили непосредственно в термостатированной при 37°C кварцевой кювете спектрофотометра "Ultrspec 1100 pro". В кювету помещали 2,5 мл раствора пероксида в воде или хлорбензоле, выдерживали в течение 10 мин при 37°C, затем микрошприцом добавляли базовый раствор ПАВ и базовый раствор Q или $>NO^{\bullet}$ в этаноле. Для гомогенного смешивания 30%-го водного раствора H_2O_2 с хлорбензолом добавляли 250 мкл изопропилового спирта на 2 мкл 30%-го водного раствора H_2O_2 . После добавки акцептора через определенные промежутки времени записывали оптические спектры в диапазоне 310–450 нм. Расходование акцепторов контролировали по изменению оптической плотности в точках максимального поглощения. Примеры изменения спектров поглощения реакционной смеси, обусловленного расходом акцепторов в реакциях со свободными радикалами, представлены в [13, 16].

Результаты и обсуждение

Влияние ПАВ на выход радикалов при распаде гидропероксида кумила

В работе [13] было показано, что добавки ГПК понижают поверхностное натяжение на границе вода–

воздух, т.е. гидропероксид является поверхностно-активным веществом, но подобно спиртам не образуют мицелл в водном растворе. Однако в сочетании с мицеллообразующими ПАВ ГПК может образовывать смешанные мицеллы. В водном растворе образуются прямые мицеллы, а в органическом – обращенные. Скорость образования радикалов при распаде ГПК в присутствии ПАВ измеряли с использованием кверцетина в качестве акцептора радикалов. Скорости расходования Q при $[Q] > 2 \cdot 10^{-5}$ М не зависят от его начальной концентрации ($[Q]_0$) как в органическом растворителе, так и в водном растворе. Согласно теории ингибирования радикально-цепных реакций [14] такая концентрационная зависимость характерна для ингибитора, который расходуется в реакциях со свободными радикалами со скоростью их инициирования (W_i/f , где f – стехиометрический коэффициент ингибирования; для кверцетина $f = 2$ [15]). В табл. 1 представлены результаты измерения скорости образования радикалов в системе ГПК–ПАВ в растворе хлорбензола и в водных растворах.

В отсутствие ПАВ и в присутствии анионных SDS и АОТ в растворах гидропероксида кверцетин практически не расходуется в течение нескольких часов. Расходование Q наблюдается только при совместном присутствии катионных ПАВ и ГПК, причем в орга-

Таблица 1

Кинетические характеристики образования радикалов в системе 20 мМ ГПК + 1 мМ ПАВ в хлорбензоле и в водном растворе, 37°C

ПАВ	W_i , моль/(л·с)	$\tau \cdot 10^3$, л/(моль·с)	W_i , моль/(л·с)	$\tau \cdot 10^3$, л/(моль·с) вода
	органический растворитель		вода	
Без ПАВ	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
Хлорид цетилтриметиламмония, СТАСІ	$6,4 \times 10^{-8}$	3,2	$1,1 \times 10^{-8}$	0,55
Бромид цетилтриметиламмония, СТАВг	$5,8 \times 10^{-8}$	2,9	$5,6 \times 10^{-9}$	0,28
Гидросульфат цетилтриметиламмония СТАНСО ₄	$0,5 \times 10^{-8}$	0,25	$3,4 \times 10^{-9}$	0,17
Бромид дицетилдиметиламмония, DCDMAВг	$4,4 \times 10^{-8}$	2,2	$8,4 \times 10^{-9}$	0,42
Бромид цетилпиридиния, СРВг	$5,8 \times 10^{-8}$	2,9	1×10^{-8}	0,5
Додецилсульфат натрия, SDS	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
Аэрозоль-ОТ, АОТ	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0

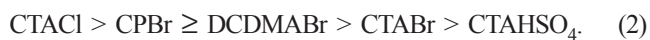
ническом растворителе, скорость в среднем в 6 раз выше, чем в водных растворах при прочих равных условиях. Исследование зависимости скорости иницирования от концентрации реагентов показало, что величина W_i пропорциональна концентрации ГПК в диапазоне 0,5–70 мМ; линейная зависимость W_i от концентрации ПАВ имеет место в более узком интервале 0,5–3,0 мМ. В табл. 1 приведены также значения средней удельной скорости иницирования радикалов ($\bar{\omega} = W_i / ([ГПК] [ПАВ])$), позволяющие сравнивать ПАВ и оценивать величину скорости иницирования при известных концентрациях реагентов.

По активности в радикальном разложении ГПК исследованные катионные ПАВ можно расположить следующим образом:

в органическом растворителе в обращенных мицеллах



в прямых мицеллах в водном растворе



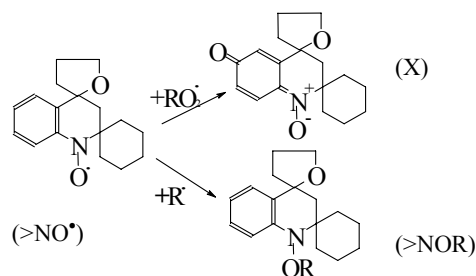
Как в прямых, так и в обращенных мицеллах наибольшие скорости имеют место в присутствии СТАСI, а наименьшие – в присутствии СТАНСO₄. Значения активности у бромидов с разными полярными головками и гидрофобными фрагментами близки.

Влияние ПАВ на выход радикалов при распаде гидропероксида лимонена

Генерирование радикалов в системе гидропероксид лимонена–катионные ПАВ исследовали с использованием стабильного нитроксильного радикала, 4-(спиротетрагидрофурил-2')-2-спироциклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-1-оксила ($>\text{NO}^\bullet$), который является селективной ловушкой пероксирадикалов. При взаимодействии $>\text{NO}^\bullet$ с пероксильными радикалами образуется хинон-нитрон (X), имеющий интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра (рисунок) [12].

Максимумы поглощения X (372 нм, коэффициент экстинкции $1,9 \cdot 10^4$ л/(моль см)) и $>\text{NO}^\bullet$ находятся в разных областях спектра, что позволяет одновременно следить за расходом исходного $>\text{NO}^\bullet$ (в прозрачных при 280 нм растворителях) и накоплением продукта его превращения. В реакции $>\text{NO}^\bullet$ с алкильными радикалами R $^\bullet$ образуется гидроксамовый эфир $>\text{NOR}$, который поглощает в УФ-области спектра.

Из сопоставления значений скорости иницирования радикалов при распаде гидропероксидов лимонена,



Пути превращения $>\text{NO}^\bullet$ при взаимодействии с пероксильными и алкильными радикалами

катализированного ПАВ, следует, что наиболее активным катализатором радикального разложения для этого гидропероксида также является СТАСI. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что величина $\bar{\omega}$ для ГПЛ в два раза ниже, чем $\bar{\omega}$ для ГПК, т.е. ГПК в сочетании с катионными ПАВ более активно генерирует радикалы. Анионный SDS не активен в иницировании радикалов. Все исследованные бромиды (СТАВr, СРВr и DCDMAВr) проявляют близкую активность в генерировании радикалов.

Влияние ПАВ на выход радикалов при распаде пероксида водорода

Пероксид водорода является поверхностно инактивным веществом. Поверхностное натяжение (σ) его 30%-го раствора ($75,2$ мДж/м²) выше, чем σ воды ($72,8$ мДж/м²) [13]. Поэтому в микрогетерогенных средах, образованных добавками ПАВ в углеводородную среду, пероксид водорода локализуется в полярном ядре обращенных мицелл [16].

Несмотря на это, катионные ПАВ ускоряют распад H₂O₂ на свободные радикалы как в органической среде, так и в водных растворах (табл. 3). Скорости образования радикалов измеряли по расходу кверцетина. В среде хлорбензола и в водных растворах в присутствии H₂O₂ (20–70 мМ) без ПАВ кверцетин не расходуется. При совместном введении H₂O₂ и катионных ПАВ наблюдается расходование Q. В отличие от ГПК, пероксид водорода в присутствии ПАВ генерирует радикалы с близкими скоростями в органической среде и в водном растворе, и H₂O₂ не образует радикалы в присутствии катионного СТАНСO₄.

Полученные данные показывают, что катионные ПАВ в сочетании с гидропероксидом можно использовать в качестве липофильных инициаторов свободных радикалов. Эти системы генерируют радикалы и в водных растворах, но с меньшими скоростями.

Таблица 2

Кинетические характеристики иницирования радикалов в системе 50 мМ гидропероксида лимонена + 1 мМ катионных ПАВ при 37°C в растворе хлорбензола

ПАВ	$W_i \cdot 10^8$ моль/(л·с) органический растворитель	$\tau \cdot 10^3$, л/(моль·с) органический растворитель
$C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Cl^-$ (СТАСІ)	7,5	1,5
$C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$ (СТАВr)	5,4	1,1
$C_{16}H_{33}[C_5H_5N^+]Br^-$ (СПВr)	5,5	1,1
$(C_{16}H_{33})_2(CH_3)_2N^+Br^-$ (DCDMABr)	5,5	1,1
$C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ (SDS)	0	0

Измерение поверхностного натяжения (σ) на границе вода–воздух при добавках катионных ПАВ [13] показало, что поверхностная активность ПАВ уменьшается в ряду:



Содержащий два длинных углеводородных фрагмента DCDMABr, взятый индивидуально, практически не снижает σ , что обусловлено его чрезвычайно низкой растворимостью. Однако в смеси ГПК с DCDMABr в воде, сформированной путем добавления в воду аликвот из базовых растворов компонентов в этаноле, наблюдается и понижение σ до 38,9 мДж/м² [13] и генерирование радикалов.

Растворы гидропероксида и ПАВ можно отнести к таким смешанным мицеллярным растворам [17], в которых лишь один из компонентов способен к мицеллообразованию, тогда как другие амфифильные компоненты (спирты, гидропероксиды) в индивидуальном состоянии не образуют мицелл. Тот факт, что радикальный распад гидропероксидов ускоряется только в сочетании с катионными ПАВ (в отличие от анионных и неионных) указывает на возможную роль ориентации пероксида по отношению к электрическому полю в смешанных мицеллах гидропероксид–ПАВ.

Следует отметить, что при прочих равных условиях скорость генерирования радикалов сильно зависит от природы противоиона в ПАВ. Ряды активностей ПАВ (1) и (2) в этом процессе не совпадают с изменением поверхностной активности ПАВ (3). Для всех исследованных пероксидов, включая H₂O₂, наиболее высокую каталитическую активность проявляет СТАСІ как в органической среде, так и в водном ра-

Таблица 3

Скорости образования радикалов в системе 20 мМ H₂O₂ + 1 мМ ПАВ в хлорбензоле и водном растворе, 37°C

ПАВ	W_i , моль/(л·с)	$\tau \cdot 10^3$, л/(моль·с)	W_i , моль/(л·с)	$\tau \cdot 10^3$, л/(моль·с)
	органический растворитель		вода	
Без ПАВ	≈0	≈0	≈0	≈0
Хлорид цетилтриметиламмония, СТАСІ	$2,0 \cdot 10^{-8}$	1,0	$0,43 \cdot 10^{-8}$	0,21
Бромид цетилтриметиламмония, СТАВr	$0,6 \cdot 10^{-8}$	0,3	$0,42 \cdot 10^{-8}$	0,21
Гидросульфат цетилтриметиламмония СТАНСО ₄	≈0	≈0	≈0	≈0
Бромид дицетилдиметиламмония, DCDMABr	$0,6 \cdot 10^{-8}$	0,3	$0,4 \cdot 10^{-8}$	0,2
Бромид цетилпиридиния, СПВr	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,8	$0,32 \cdot 10^{-8}$	0,16
Додецилсульфат натрия, SDS	≈0	≈0	≈0	≈0
Аэрозоль–ОТ, АОТ	≈0	≈0	≈0	≈0

створе. Бромиды СТАВr, СРВr и DCDMAВr, отличающиеся и по поверхностной, и по каталитической активности в водном растворе, в органической среде в системе обращенных мицелл в одинаковой степени катализируют образование радикалов из гидропероксидов.

Можно полагать, что способность катионных ПАВ к генерированию радикалов может быть связана с различной степенью их диссоциации в водных растворах. При значительном содержании положительно заряженных поверхностно-активных катионов, согласно известным представлениям, увеличивается энергетический выигрыш при образовании смешанной мицеллы ГПК–ПАВ вследствие избыточного взаимного притяжения ионов компонентов [18]. Это в свою очередь может влиять на энергетику реакции генерирования радикалов. В пользу такого предположения

выступают инертность неионогенного ПАВ по отношению к генерированию радикалов и усиление способности катионных ПАВ к генерированию радикалов в неводных средах.

Косвенным подтверждением уменьшения степени диссоциации, по крайней мере в ряду $\text{СТАН}\text{SO}_4 > \text{СТАВr} > \text{СТАCl}$, служит уменьшение поверхностной активности в этом же ряду, что связано с электростатическим отталкиванием ионов цетилтриметиламмония при формировании адсорбционного слоя. Таким образом, изучение диссоциации катионных ПАВ является одним из направлений в исследованиях закономерностей протекания процессов жидкофазного окисления в присутствии ПАВ.

Авторы благодарят член-корреспондента РАН В.Г.Куличихина за поддержку работы и полезное обсуждение результатов.

Работа поддержана грантами Президиума РАН 1-ОХНМ, РФФИ № 07-03-00379 и ГК 2007-3-1.3-25-01-606.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peroxide Chemistry / Ed. W. Adam. N.Y., 2000.
2. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. М., 2003.
3. Карташева З.С., Максимова Т.В., Сирота Т.В., Коверзанова Е.В., Касаикина О.Т. // Нефтехимия. 1997. **37**. № 3. С. 249.
4. Kasaikina O.T., Kortenska V.D., Kartasheva Z.S., Kuznetsova G.M., Maximova T.V., Sirota T.V., Yanishlieva N.V. // A-Physicochem. Eng. Asp. 1999. **149**. N 1–3. P. 29.
5. Писаренко Л.М., Касаикина О.Т. // Изв. РАН. Сер. химич. 2002. № 3. С. 419.
6. Писаренко Л.М., Максимова Т.В., Карташева З.С., Касаикина О.Т. // Изв. РАН. Сер. химич. 2003. С. 1419.
7. Писаренко Л.М., Кондратович В.Г., Касаикина О.Т. // Изв. РАН. Сер. химич. № 10. 2004.
8. Kondratovich V.G., Kortenska V.D., Kartasheva Z.S., Yanishlieva N.V., Totzeva I.R., Boneva M.I., Kasaikina O.T. Peroxides at the Beginning of the Third Millennium. Synthesis, Properties, Application / Ed. V.L. Antonovsky, O.T. Kasaikina, G.E. Zaikov. N.Y., 2004. P. 261.
9. Csanyi L.J., Jaky K. // J. Mol. Cat. A:Chemical. 1997. **120**. P. 125.
10. Писаренко Л.М., Максимова Т.В., Касаикина О.Т. // Изв. РАН. Сер. химич. 2005. № 8. С. 1802.
11. Карташева З.С., Максимова Т.В., Коверзанова Е.В., Касаикина О.Т. // Нефтехимия. 1997. **37**. № 2. С. 153.
12. Лобанова Т.В., Касаикина О.Т., Поваров Л.С., Шапиро А.Б., Гагарина А.Б. // Докл. АН СССР. 1979. **245**. № 5. С. 1154.
13. Трунова Т.А., Карташева З.С., Богданова Ю.Г., Касаикина О.Т. // Коллоид. журн. 2007. **69**. № 5. С. 655.
14. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. N.Y., 2005.
15. Карташева З.С., Касаикина О.Т. // Изв. РАН. Сер. химич. 1994. № 10. С. 1752.
16. Отченашева Е.А., Максимова Т.В., Карташева З.С., Касаикина О.Т. // Коллоид. журн. 2004. **66**. № 5. С. 629.
17. Смирнова Н.А. // Усп. хим. 2005. **74**. С. 138.
18. Плетнев М.Ю. Усп. коллоид. хим. / Под ред. А.Н. Русанова. Л., 1991. С. 60.

Поступила в редакцию 03.10.07

MICELLAR INITIATORS OF FREE RADICALS FORMATION

N.A. Trunova, D.A. Krugovov, Yu.G. Bogdanova, O.T. Kasaikina

(Division of Colloid Chemistry)

The influence of surfactant type, peroxide and reaction media on the velocity of radicals formation initiation in mixed micellar system "surfactant-peroxide" was studied. It was found that cationic surfactants as distinct from anionic or non-ionic surfactants catalyze radical decomposition of peroxides. In organic media the catalytic action of cationic surfactants is greater than in aqueous solutions. Catalytic activity of surfactant depends significantly on the counter-ion. Cetyltrimethylammonium chloride has shown the greatest catalytic activity.