

УДК 544.421:542.978:547.326:615.074

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОЛЕАТА В МИКРОЭМУЛЬСИИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ТРИТОНОМ X-100. I. ЛИПИДРАСТВОРИМЫЙ ИНИЦИАТОР 2,2'-АЗО-БИС-ИЗОБУТИРОНИТРИЛ

© 2021 г. О. В. Семикашева^а, Р. А. Насибуллина^а, Л. Р. Якупова^{а, *}, Р. Л. Сафиуллин^а

^аУфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра РАН, просп. Октября, 69, Уфа, Башкортостан, 450054 Россия

*e-mail: stargar@inbox.ru

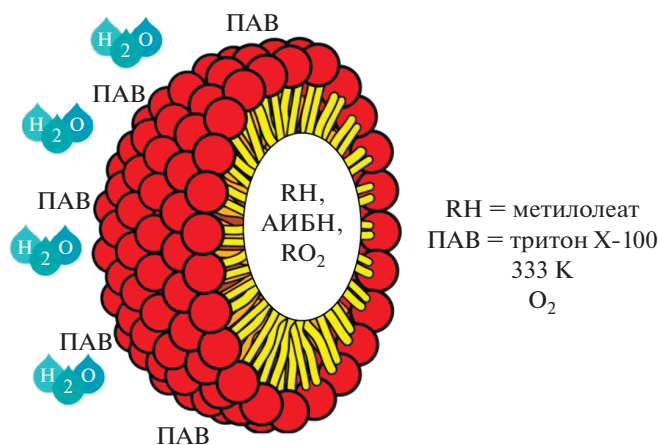
Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 26.05.2021 г.

Принята к публикации 26.05.2021 г.

Изучены кинетические закономерности окисления метилового эфира олеиновой кислоты в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. Для генерирования пероксильных радикалов использован липидрастворимый инициатор 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил. Установлено, что окисление метилолеата в микроэмульсии протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи. Определены оптимальные концентрации поверхностно-активного вещества и метилолеата. Методом ингибиторов измерена скорость инициирования и найден параметр окисляемости метилолеата в микроэмульсии. Измерены константы скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с α -токоферолом и тролоксом (k_7 , л моль⁻¹ с⁻¹, 333 К), которые составляют $(2.9 \pm 0.2) \times 10^4$ и $(4.0 \pm 0.2) \times 10^4$ соответственно.

Графический реферат



Ключевые слова: радикально-цепное окисление, метилолеат, додецилсульфат натрия, тритон X-100, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, ингибирование, α -токоферол, тролокс

DOI: 10.31857/S0453881121050105

ВВЕДЕНИЕ

Окисление веществ молекулярным кислородом – одна из фундаментальных реакций в химии

и биологии. Биохимическое окисление органических веществ является основой жизнедеятельности организмов. Важную роль в этом процессе играют пероксильные радикалы липида. При не-

Сокращения и обозначения: АИБН – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил; τ – индукционный период; F – степень тормозящего действия ингибитора; w_i – скорость инициирования; w – скорость окисления; f – стехиометрический коэффициент ингибирования; k_i – константа скорости инициирования; k_1 и k_2 – константы скорости продолжения цепи; k_p – константа скорости распада инициатора; k_6 – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов; k_7 – константа скорости ингибирования; $k_2/(2k_6)^{-0.5}$ – параметр окисляемости; InH – ингибитор, RH – окисляемый субстрат (метилолеат, MO), R^{*}, RO₂^{*}, ROOH – алкильный, пероксильный радикалы и гидропероксид, образующиеся из субстрата; ПАВ – поверхностно-активное вещество, ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид, ДДС – додецилсульфат натрия.

благоприятных условиях концентрация этих частиц возрастает, и они способны повреждать липидный слой мембраны клетки, контактирующей с водной средой [1]. Биомедицинские аспекты окисления липидов клеточной мембраны стимулировали интерес к исследованию действия ингибиторов окисления липидов в водной среде. В последнее время для тестирования антиоксидантов используется процесс окисления липида в мицеллах, образуемых поверхностно-активным веществом (ПАВ) [2–8]. В этом случае осуществляется радикально-цепная реакция, которая отражает окисление липида в мембране клетки. В качестве ПАВ применяются додецилсульфат натрия (ДДС) [9, 10], цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) [11, 12], тритон X-100 [4, 5, 13]. В роли модельного субстрата в подавляющем большинстве используется метиллинолеат [6–8, 13]. Более доступным липидом для исследования закономерностей окисления в эмульсии является метиловый эфир олеиновой кислоты (метилолеат). Это позволяет проводить тестирование веществ на антиоксидантную активность при достаточно высокой концентрации субстрата, т.е. создавать условия, когда окисление протекает в капельке метилолеата, стабилизированной поверхностно-активным веществом. Существенными факторами являются доступность метилолеата и простота его очистки и хранения. Кинетика окисления этого субстрата изучена, и его используют в качестве модельного для тестирования антиоксидантов [14, 15]. Ранее были исследованы кинетические закономерности окисления метилолеата в водоэмульсионной системе, содержащей цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) [12]. Было

установлено, что ЦТАБ практически не влияет на кинетические закономерности окисления метилолеата. Максимальная концентрация ЦТАБ в воде составляет 1.8×10^{-3} моль л⁻¹, что может быть недостаточным для образования устойчивой эмульсии метилолеата в воде. В связи с этим в настоящей работе в роли ПАВ были рассмотрены додецилсульфат натрия и тритон X-100.

Поскольку данные об окислении метилолеата в водном растворе ПАВ немногочисленны [12, 16], в представленной работе изучены кинетические закономерности окисления его в микроэмульсии, стабилизированной ПАВ. Для генерирования радикалов применяли липидрастворимый инициатор 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил. Скорость инициирования измеряли методом ингибиторов, в роли которых использовали α -токоферол и тролокс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир олеиновой кислоты (МО, $C_{17}H_{33}COOCH_3$) и 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН, $C_8H_{12}N_4$), хлорбензол и воду очищали согласно [12]. Тритон X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, $n = 9-10$, чистота 98%) производства фирмы "Acros Organics", 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота (тролокс, $C_{14}H_{18}O_4$, чистота 97%) фирмы "Acros" и 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман (α -токоферол, $C_{29}H_{50}O_2$, чистота 96%) фирмы "Sigma" дополнительной очистке не подвергали. Структурные формулы тритона X-100, α -токоферола и тролокса приведены на схеме 1.

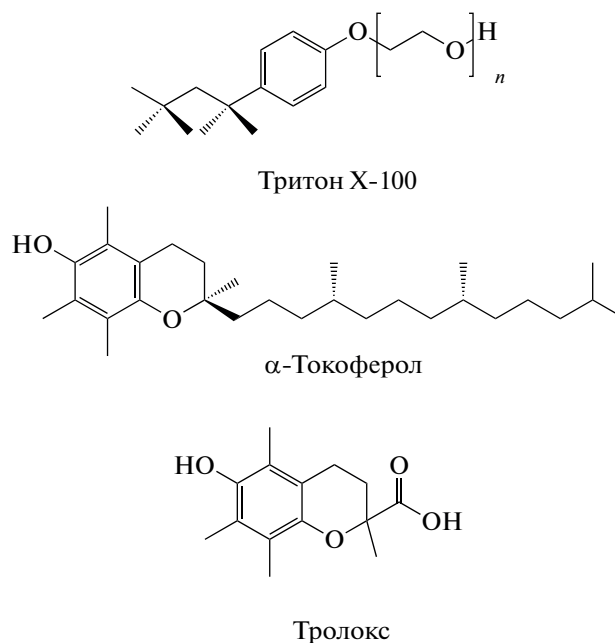


Схема 1. Структурные формулы тритона X-100, α -токоферола и тролокса.

Опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали метилолеат, хлорбензол и водный раствор поверхностно-активного вещества, термостатировали и затем добавляли раствор инициатора в хлорбензоле. В случае ингибированного окисления вместо хлорбензола вводили раствор антиоксиданта в хлорбензоле. Соотношение органической и водной фаз составляло 1 : 2.7 v/v (по объему). Так как радикально-цепное окисление в условиях наших экспериментов протекает в органической фазе, концентрацию субстрата, инициатора и ингибитора рассчитывали исходя из суммарного объема загруженных в реактор метилолеата, раствора инициатора АИБН и хлорбензола (или раствора ингибитора) без учета объема воды. Концентрацию ДДС и тритона X-100 вычисляли с учетом объема только водной фазы. Окисление метилолеата кислородом воздуха проводили при температуре 333 К. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [17]. Скорость поглощения

кислорода в жидкой фазе определяли по методике, описанной в работах [17, 18]. Объем газовой фазы составлял 26 мл, объем реакционной смеси – 8.2 мл.

В качестве инициатора окисления использовали АИБН. Скорость инициирования находили по формуле: $w_i = k_i[\text{АИБН}] = 2ek_p[\text{АИБН}]$, где k_i и k_p – константа скорости инициирования и константа скорости распада инициатора соответственно, e – вероятность выхода радикалов в объеме, $[\text{АИБН}]$ – концентрация инициатора. Константа скорости распада АИБН в метилолеате в безводной среде $\lg k_p = 15 - 127.5/\theta$ [c⁻¹], $2e = 0.65$ [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отсутствие водной фазы жидкофазное окисление МО кислородом воздуха, иницированное АИБН, протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи [12] (схема 2):

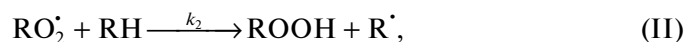
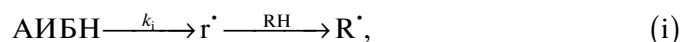


Схема 2. Элементарные реакции радикально-цепного окисления метилолеата, начальная стадия.

Нумерация реакций соответствует общепринятой схеме жидкофазного окисления углеводов.

Скорость окисления описывается уравнением:

$$w = k_2(2k_6)^{-0.5}[\text{RH}]w_i^{0.5}.$$

Здесь k_2 и $2k_6$ – константы скорости продолжения и обрыва цепи на пероксильных радикалах метилолеата соответственно. Параметр $k_2(2k_6)^{-0.5}$ характеризует окисляемость метилолеата. Зависимость параметра $k_2(2k_6)^{-0.5}$ от температуры (303–333 К) в координатах уравнения Аррениуса описывается выражением [12]:

$$\lg(k_2(2k_6)^{-0.5}) = 2.0 - 27.5/\theta \left[\text{л}^{0.5} \text{моль}^{-0.5} \text{с}^{-0.5} \right],$$

где $\theta = 2.303 \times 10^{-3} RT$ кДж/моль.

При температуре 333 К $k_2(2k_6)^{-0.5} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$.

На рис. 1а представлена зависимость скорости окисления метилолеата (w) от концентрации

ДДС. Видно, что с увеличением концентрации ПАВ скорость окисления снижается. При концентрации ДДС равной 0.6 моль/л скорость окисления минимальна. При дальнейшем повышении концентрации ДДС вязкость реакционной смеси заметно возрастает и перемешивание затрудняется. На рис. 1б показана зависимость скорости окисления метилолеата от концентрации тритона X-100. При $[\text{тритон X-100}] \geq 0.2$ моль/л скорость окисления метилолеата (w) в нашей системе не меняется. Зависимость получена при концентрациях метилолеата 2.7 и 1.6 моль/л.

Снижение скорости иницированного АИБН окисления метилолеата с увеличением концентрации как ДДС, так и тритона X-100 согласуется с литературными данными для системы с метиллинолеатом [2, 21]. В нашей системе также наблюдается уменьшение реакционной способности пероксильного радикала, но не в такой значительной степени.

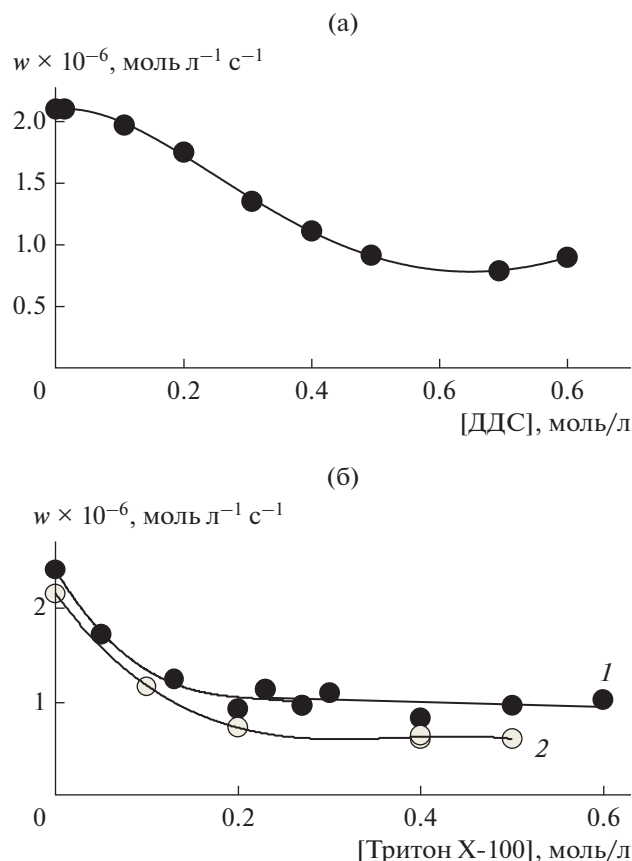


Рис. 1. Зависимость скорости окисления метилолеата от концентрации ПАВ: а – ДДС, $[\text{МО}] = 2.7$ моль/л; б – тритон X-100, $[\text{МО}] = 2.7$ (1) и 1.6 моль/л (2). Условия реакции: $[\text{АИБН}] = 5.6 \times 10^{-3}$ моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

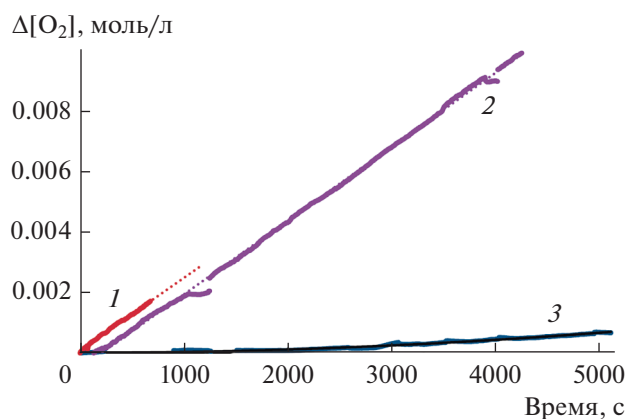


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода в зависимости от состава реакционной смеси при $T = 333$ К и $[\text{АИБН}] = 5.6 \times 10^{-3}$ моль/л: 1 – $[\text{МО}] = 2.7$ моль/л; 2 – $[\text{МО}] = 2.7$ моль/л, соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{МО} = 2.7 : 1$, 3 – $[\text{МО}] = 0$ моль/л, $[\text{тритон X-100}] = 0.2$ моль/л, водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v.

Анализируя полученные результаты, можно рассматривать тритон X-100 более подходящим ПАВ для стабилизации метилолеата в микроэмульсии. Во-первых, максимальная концентрация тритона X-100, при которой скорость окисления метилолеата не зависит от концентрации ПАВ, ниже, чем для ДДС, следовательно, меньше затраты на реагент. Во-вторых, при применении ДДС не наблюдается четкого плато. После достижения минимальной скорости окисления при $[\text{ДДС}] = 0.6$ моль/л дальнейший рост концентрации данного ПАВ приводит к увеличению вязкости реакционной смеси и перемешивание затрудняется.

Кинетические закономерности окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100

Скорость инициированного АИБН окисления метилолеата при температуре 333 К в отсутствие воды составляет 2.4×10^{-6} моль $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$, что удовлетворительно согласуется с литературными данными [12]. Добавление воды не влияет на скорость окисления (рис. 2, кинетическая кривая 2), соответственно и параметр окисляемости метилолеата сохраняется. В отсутствие метилолеата в системе водного раствора тритона X-100 в присутствии АИБН поглощение кислорода составляет 3.9×10^{-8} моль $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$ (рис. 2, кинетическая кривая 3), что мало по сравнению со скоростью окисления метилолеата. Следовательно, в этих условиях окислением тритона можно пренебречь.

На рис. 3 представлена зависимость скорости окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100, от концентрации субстрата. Для снижения концентрации метилолеата в качестве растворителя был применен хлорбензол. Линейность зависимости сохраняется в интервале концентрации метилолеата 0.4–1.6 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации МО скорость окисления метилолеата остается постоянной, поэтому опыты проводили при $[\text{МО}] \leq 1.6$ моль/л. Как видно из рис. 1б, как при $[\text{МО}] = 2.7$ моль/л, так и в растворе его в хлорбензоле ($[\text{МО}] = 1.6$ моль/л) характер зависимости w от концентрации тритона X-100 идентичен.

Зависимость скорости окисления метилолеата от концентрации инициатора рассматривали при концентрации метилолеата 1.5 моль/л. Как видно из рис. 4, наблюдается квадратичная зависимость от $[\text{АИБН}]$.

Таким образом, окисление метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100, протекает по такому же механизму, что и в

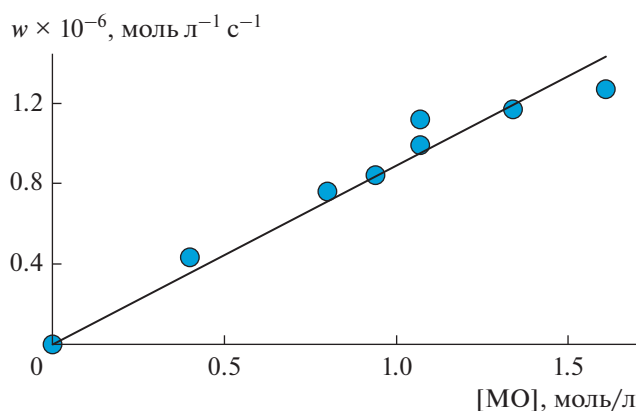


Рис. 3. Зависимость скорости окисления метилолеата от его концентрации. Условия реакции: [АИБН] = 5.6 × 10⁻³ моль/л, [третон X-100] = 0.2 моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

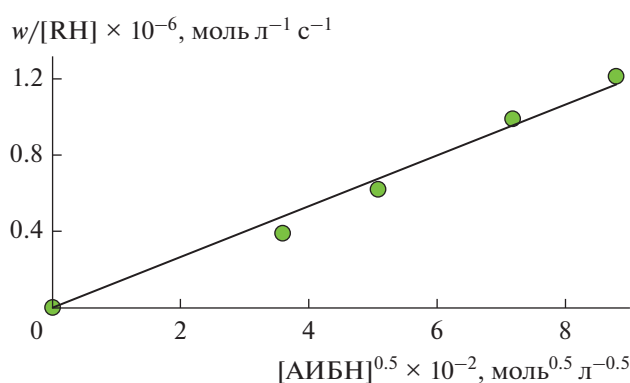


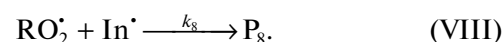
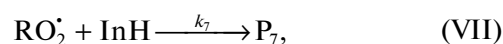
Рис. 4. Зависимость скорости окисления метилолеата от концентрации инициатора. Условия реакции: [МО] = 1.5 моль/л, [третон X-100] = 0.2 моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

гомогенной среде, т.е. в среде самого субстрата. Аналогичная закономерность наблюдалась при окислении метиллинолеата в водной дисперсии, образованной третеном X-100 [13].

Из изложенного выше следует, что жидкофазное окисление метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной третеном X-100, идет по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи (схема 2). Для измерения скорости иницирования в предлагаемых условиях окисление метилолеата проводили в присутствии ингибиторов окисления – α-токоферола и тролокса.

Ингибированное α-токоферолом окисление метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной третеном X-100

Добавление α-токоферола в реакционную смесь окисляющегося метилолеата в микроэмульсии приводит к снижению скорости поглощения кислорода (рис. 5а), поскольку появляется дополнительный канал расходования пероксильных радикалов по реакциям (VII) и (VIII):



Продолжительность индукционного периода определяли, обрабатывая кинетическую кривую по уравнению (1) [22]:

$$\tau = \int_0^{\infty} \left(1 - \left(\frac{w}{w_0} \right)^2 \right) dt, \quad (1)$$

где w – скорость ингибированного окисления, w₀ – скорость неингибированного окисления.

В табл. 1 приведены значения индукционного периода (τ), наблюдаемого на кинетической кривой поглощения кислорода в процессе окисления метилолеата в микроэмульсии. Данные получены при разных концентрациях ингибитора.

Согласно уравнению (2) скорость иницирования (w_i) обратно пропорциональна τ:

$$\tau = f [InH] / w_i, \quad (2)$$

где [InH] – начальная концентрация α-токоферола, f – стехиометрический коэффициент ингибирования.

Следовательно, зная индукционный период, можно рассчитать значение скорости иницирования. Предположив, что на молекуле α-токоферола гибнет два пероксильных радикала метилолеата, найдено w_i = (4.2 ± 0.4) × 10⁻⁸ моль л⁻¹ с⁻¹. Согласно литературным данным (см. раздел Экспериментальная часть) в метилолеате без водной фазы w_i = 2ek_p[АИБН] = 0.65 × 1 × 10⁻⁵ с⁻¹ × 5.6 × 10⁻³ моль л⁻¹ = 3.6 × 10⁻⁸ моль л⁻¹ с⁻¹. Следовательно, проведение окисления метилолеата в микроэмульсии практически не оказывает влияние на распад АИБН. Найденное значение w_i дает возможность вычислить константу скорости иницирования k_i = 7.5 × 10⁻⁶ с⁻¹. А это в свою очередь позволяет рассчитать параметр окисляемости метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной третеном X-100. Для этого рассмотрим зависимости скорости окисления w от концентрации субстрата и инициатора (рис. 3 и 4). Из тангенсов угла наклона этих графиков найдены

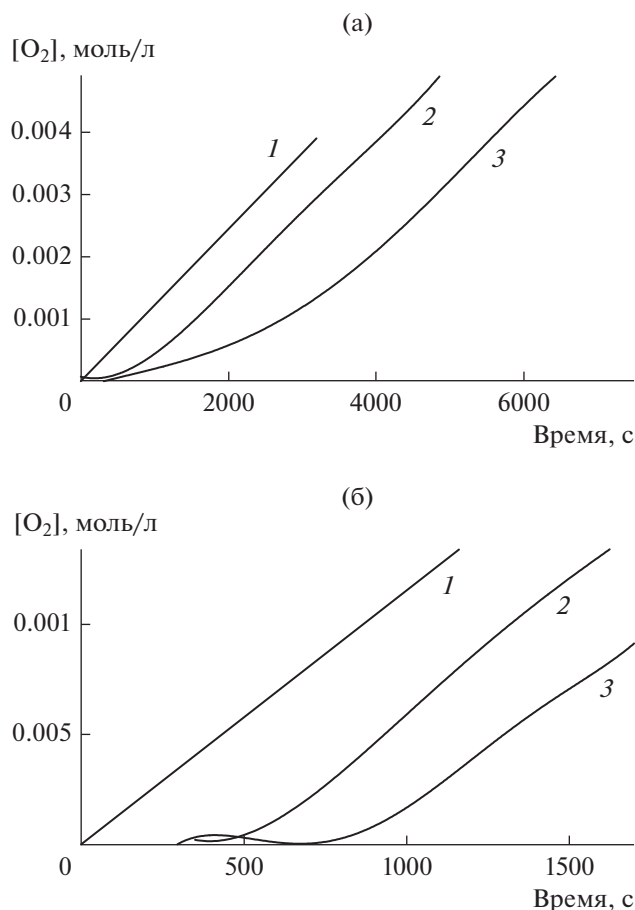


Рис. 5. Кинетические зависимости поглощения кислорода при окислении метилолеата: а – без ингибитора (1), $[\alpha\text{-токоферол}] = 2.7 \times 10^{-5}$ (2) и 6.8×10^{-5} моль/л (3); б – без ингибитора (1), [тролокс] = 1.2×10^{-3} (2) и 1.5×10^{-3} моль/л (3). Условия реакции: $[MO] = 1.1$ моль/л, $[АИБН] = 5.6 \times 10^{-3}$ моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

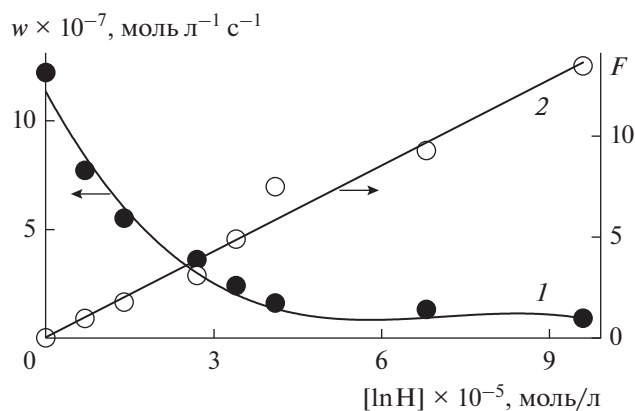


Рис. 6. Зависимость начальной скорости окисления в мицеллах от концентрации α -токоферола и преобразование ее в координатах уравнения (3). Условия реакции: $[RH] = 1.1$ моль/л, $w_1 = 4.2 \times 10^{-8}$ моль $l^{-1} s^{-1}$, [тритон X-100] = 0.2 моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

значения параметра окисляемости $k_2/(2k_6)^{0.5}$, которые составляют $4.4 \times 10^{-3} l^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$ и $4.9 \times 10^{-3} l^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$ соответственно. Это свидетельствует о том, что в условиях, когда $[RH] = 0.4\text{--}1.6$ моль/л, $[АИБН] = (1.3\text{--}8.8) \times 10^{-3}$ моль/л, [тритон X-100] = 0.2 моль/л и при соотношении водной и органической фаз 2.7 : 1 v/v, параметр окисляемости метилолеата в микроэмульсии сохраняется таким же, как и в отсутствие водного раствора ПАВ.

Константа скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с α -токоферолом

Начальную скорость ингибированного α -токоферолом окисления метилолеата (w) определяли по наклону касательной к кривой зависимости количества поглощенного кислорода через 300 с после введения ингибитора в реактор. Для того, чтобы получить эффективную константу скорости fk_7 , зависимость w от концентрации α -токоферола (рис. 6) преобразовывали в координатах уравнения (3) [23]:

$$F = w_0 w^{-1} - w(w_0)^{-1} = fk_7 [\ln H]_0 (2k_6 w_1)^{-0.5}. \quad (3)$$

С применением найденного значения скорости инициирования ($w_1 = (4.2 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ моль $l^{-1} s^{-1}$) и допущением того, что $2k_6 = 10^6$ л моль $^{-1} s^{-1}$, получено $fk_7 = (2.9 \pm 0.2) \times 10^4$ л моль $^{-1} s^{-1}$. Так как для α -токоферола свойственно перехватывать 2 пероксильных радикала ($f = 2$), можно предположить, что $k_7 = 1.5 \times 10^4$ л моль $^{-1} s^{-1}$.

В практически чистом метилолеате ($[MO] = 2.6$ моль/л) в отсутствие водного раствора ПАВ константа скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с α -токоферолом значительно выше: $k_7 = 4.5 \times 10^5$ л моль $^{-1} s^{-1}$ [12]. Снижение антиоксидантной активности α -токоферола в микроэмульсии можно объяснить образованием водородной связи между молекулами воды и ингибитора [24]. Снижение реакционной способности α -токоферола наблюдалось и при окислении метиллинолеата в микрогетерогенном растворе, где найдена константа скорости $k_7 = 2.3 \times 10^4$ л моль $^{-1} s^{-1}$ [9, 10].

Для расчета константы скорости продолжения цепи (k_2) окисления метилолеата в микроэмульсии применимо уравнение (4) [23]:

$$\Delta[O_2] = -k_2(k_7)^{-1}[RH] \ln(1 - t/\tau), \quad (4)$$

где $\Delta[O_2]$ – концентрация поглощенного кислорода.

Таблица 1. Зависимость скорости окисления метилолеата и индукционного периода от концентрации α -токоферола*

$[\alpha\text{-Токоферол}] \times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	k_2 , л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	12.2	0	
0.7	7.7	300	6.3
1.4	5.5	558	6.7
2.7	3.6	947	5.4
3.4	2.4	1621	4.6
4.1	1.6	1800	8.2
6.8	1.3	2600	5.8
9.6	0.9	4370	6.3

* Условия реакции: $[\text{МО}] = 1.1$ моль/л, $[\text{третон X-100}] = 0.2$ моль/л, $[\text{АИБН}] = 5.6 \times 10^{-3}$ моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 2.7 : 1 v/v, 333 К.

Таблица 2. Зависимость скорости окисления метилолеата и индукционного периода от концентрации тролокса*

$[\text{Тролокс}] \times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	$k_7 \times 10^4$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	12.6	0	—**
0.2	11.2	80	3.1
0.5	8.5	200	2.2
1.0	6.5	600	1.7
1.2	5.0	630	1.5
1.5	4.6	800	1.5
2.5	2.5	1300	1.4

* Условия реакции: $[\text{МО}] = 1.1$ моль/л, $[\text{третон X-100}] = 0.2$ моль/л, $[\text{АИБН}] = 5.6 \times 10^{-3}$ моль/л, соотношение водная фаза : органическая фаза = 3 : 1 v/v, 333 К.

** Ингибитор отсутствует.

Результаты приведены в табл. 1. Найдено $k_2 = (6.2 \pm 0.8)$ л моль⁻¹ с⁻¹, что согласуется с измененными ранее значениями этой константы: 5.3 л моль⁻¹ с⁻¹ в чистом метилолеате и 6.3 л моль⁻¹ с⁻¹

в микроэмульсии метилолеата, стабилизированной ЦТАБ [12].

Константа скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с тролоксом

Окисление метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100, инициировали липидрастворимым АИБН. Тролокс в реакционную массу вводили в виде раствора в хлорбензоле. На рис. 5б приведены кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления метилолеата.

Индукционный период находили при помощи уравнения (1). Результаты приведены в табл. 2. Значение скорости инициирования рассчитывали по экспериментально найденным значениям продолжительности индукционного периода (уравнение (2)). В предположении, что на молекуле тролокса гибнет два пероксильных радикала метилолеата, найдено $w_i = (3.5 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹. Следовательно, константа скорости инициирования для АИБН в этих условиях равна $k_i = 6.3 \times 10^{-6}$ с⁻¹. По литературным данным (см. раздел Экспериментальная часть) в метилолеате без водной фазы $k_i = 6.5 \times 10^{-6}$ с⁻¹ [19, 20].

Константу скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с тролоксом (k_7) находили, обрабатывая кинетические зависимости поглощения кислорода в координатах уравнения (4). При расчете использовали найденную константу скорости $k_2 = (6.2 \pm 0.8)$ л моль⁻¹ с⁻¹ (см. выше). Эффективную константу скорости этой реакции (fk_7) получали при помощи уравнения (3). Найдено $k_7 = (1.7 \pm 0.2) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ и $fk_7 = (4.0 \pm 0.2) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹. С учетом стехиометрического коэффициента ингибирования $f = 2$ параметры fk_7 и k_7 удовлетворительно согласуются между собой и с данными работы [4], в которой в эмульсии, стабилизированной ДДС, была измерена константа скорости реакции перекисного радикала метиллинолеата с тролоксом, составившая 2×10^4 л моль⁻¹ с⁻¹ (310 К).

Таким образом, константа скорости реакции α -токоферола и тролокса с пероксильным радикалом метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100, существенно ниже, чем в чистом метилолеате в отсутствие водного раствора ПАВ. Несмотря на это, α -токоферол и тролокс остаются эффективными ингибиторами окисления метилолеата в микроэмульсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены кинетические закономерности инициированного липидрастворимым 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. Установлено, что окисление протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи. Методом ингибиторов с применением α -токоферола и тролокса измерена скорость инициирования окисления метилолеата в микроэмульсии, стабилизированной тритоном X-100. Найдены эффективные константы скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с α -токоферолом и тролоксом fk_7 , составившие при 333 К $(2.9 \pm 0.2) \times 10^4$ и $(4.0 \pm 0.2) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН (AAAA-A20-120012090019-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биохимия. Учебник для студентов медицинских вузов. Под ред. Северина Е.С. М.: ГЕОТАР-Медиа, 2008. 760с.
2. Barclay L.R.C. // Can. J. Chem. 1993. V. 71. № 1. P. 1.
3. Плисс Е.М., Лошадкин Д.В., Гробов А.М., Кузнецова Т.С., Русаков А.И. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 1. С. 66.
4. Jodko-Piórecka K., Litwinienko G. // Free Rad. Biol. Med. 2015. V. 83. P. 1.
5. Москаленко И.В., Петрова С.Ю., Плисс Е.М., Русаков А.И., Бучаченко А.Л. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 4. С. 36.
6. Лошадкин Д.В., Плисс Е.М., Касаикина О.Т. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 1051.
7. Тихонов И.В., Бородин Л.И., Плисс Е.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 3.
8. Grebowski J., Konopko A., Krokosz A., DiLabio G.A., Litwinienko G. // Free Radical Biol. Med. 2020. V. 160. P. 734.
9. Рогинский В.А. // Биологические мембраны. 1990. Т. 7. № 3. С. 297.
10. Roginsky V.A., Barsukova T.K., Remorova A.A., Bors W. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1996. V. 73. № 6. P. 777.
11. Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 8. С. 1298.
12. Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 806.
13. Yamamoto Y., Haga S., Niki E., Kamiya Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. № 5. P. 1260.
14. Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 797.
15. Якупова Л.Р., Баева Л.А., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 21.
16. Тихонов И.В., Москаленко И.В., Плисс Е.М., Фомич М.А., Бекиш А.В., Шманай В.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 14.
17. Якупова Л.Р., Проскуряков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // Бултеров. сообщ. 2011. Т. 28. № 19. С. 71.
18. Зарипов Р.Н., Сафиуллин Р.Л., Рамеев Ш.Р., Ахунов И.Р., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1086.
19. Denisov E.T., Afanas'ev I.V. Oxidation and Antioxdants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 с.
20. Письменский А.В., Психа Б.Л., Харитонов В.В. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 2. С. 112.
21. Garrec J., Monari A., Assfeld X., Mir L.M., Tarek M. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 10. С. 1653.
22. Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E. // Int. J. Chem. Kin. 2002. Т. 34. № 3. С. 162.
23. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка: Изд-во РАН, 1997. 266 с.
24. Barclay L.R.C., Baskin K.A., Dakin K.A., Locke S.J., Vinqvist M.R. // Can. J. Chem. V. 68. № 12. P. 2258.

Kinetics of Methyl Oleate Oxidation in Microemulsion Stabilized with Triton X-100.

I. Lipid-Soluble Initiator 2,2'-azo-bis-Isobutyronitril

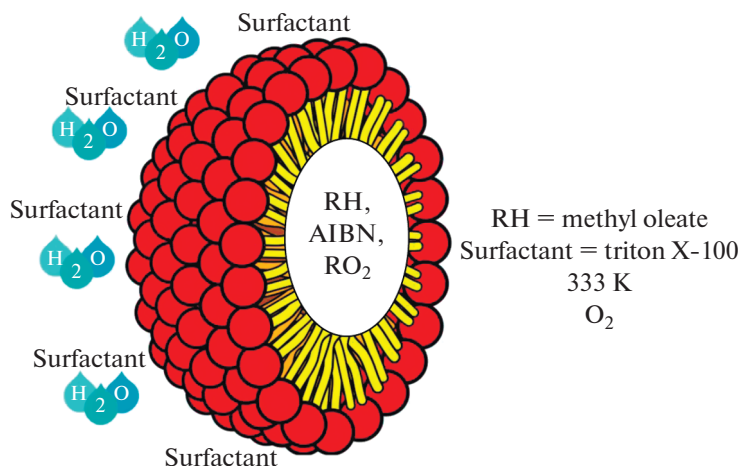
O. V. Semikasheva¹, R. A. Nasibullina¹, L. R. Yakupova^{1,*}, and R. L. Safiullin¹

¹Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia

*e-mail: stargar@inbox.ru

The kinetics of the methyl ester of oleic acid oxidation in a the microemulsion stabilized by Triton X-100 have been studied. A lipid-soluble initiator 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile was used to generate peroxy radicals. It

was found that the oxidation of methyl oleate in the microemulsion proceeds by a radical chain mechanism with a quadratic-law chain termination. The optimal concentrations of surfactant and methyl oleate have been determined. The initiation rate was been measured by the method of inhibitors and the parameter of methyl oleate oxidizability in the microemulsion was found. The reaction rate constants of the methyl oleate peroxy radical with α -tocopherol and trolox were measured ($f k_7$, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, 333 K): $(2.9 \pm 0.2) \times 10^4$ and $(4.0 \pm 0.2) \times 10^4$, respectively.



Keywords: radical chain oxidation, methyl oleate, sodium dodecylsulfate, Triton X-100, 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, inhibition, α -tocopherol, trolox