

УДК 541.128.3:542.924:547.535-39

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ РАДИКАЛОВ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ

© 2015 г. О. Т. Касаикина^{1,3}, Д. А. Круговов¹, Е. А. Менгеле¹, М. П. Березин^{2,5}, Д. А. Фокин⁴

¹Институт химической физики РАН, Москва

²Институт проблем химической физики РАН, Москва

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

⁴ООО “Брукер”

⁵Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

E-mail: okasai@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.06.2015 г.

С учетом обнаруженных ранее свойств катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) формировать смешанные мицеллы с амфифильными гидропероксидами (LOOH) и катализировать их разложение на свободные радикалы были получены гетерогенные катализаторы для радикального распада LOOH путем адсорбции катионного ПАВ бромиды цетилтриметиламмония (СТАВ) на твердые носители монтмориллонит (M1), микрокристаллическую целлюлозу (Cell) и хитозан (Chi1). Эффективность полученных коллоидных катализаторов генерировать радикалы в среде, содержащей гидропероксид, в радикально-цепном процессе радикальной полимеризации стирола, содержащего гидропероксид кумила, уменьшается в ряду Cell > Chi1 > M1, а при окислении лимонена ряд активности имеет вид: Cell > M1 > Chi1. Низкая эффективность M1 в иницировании полимеризации может быть связана с частичным разложением гидропероксида кумила на монтмориллоните гетеролитически с образованием фенола.

Ключевые слова: катионные ПАВ, окисление углеводов и липидов, мицеллярный катализ, межфазный катализ.

DOI: 10.7868/S0028242115060106

Исследования роли поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессах окисления углеводов и липидов показали, что в зависимости от химической природы ПАВ и окисляемого субстрата может иметь место как ингибирование [1–4], катализ окисления [5–10], так и отсутствие всякого влияния [2, 6]. Каталитическое действие ПАВ на химические реакции обычно связывают с механизмами мицеллярного [11–14] и межфазного катализа [16–18]. Процессы окисления молекулярным кислородом (автоокисление) протекают, как правило, по цепному свободно-радикальному механизму [19, 20]. Первичные продукты окисления гидропероксиды (LOOH) относительно легко распадаются с образованием свободных радикалов (вырожденное разветвление цепей), что приводит к ускорению окисления и проявляется в автоускоренном развитии процесса в целом. Гидропероксиды являются амфифильными соединениями, поэтому в присутствии мицеллообразующих поверхностно-активных веществ в окисляющемся субстрате самопроизвольно образуются смешанные микроагрегаты ПАВ–LOOH. От того, как происходит распад гидропероксидов в этих микроагрегатах, зависит характер влияния ПАВ на процесс окисления в целом.

Установлено, что комбинации различных гидропероксидов с катионными ПАВ генерируют радикалы при умеренной температуре в органических и водных средах [21] согласно следующей схеме:



При этом катионное ПАВ не расходуется, а LOOH ускоренно и с меньшей энергией активации распадается с образованием радикалов. Благодаря этому смеси ПАВ + LOOH могут применяться в качестве липофильных и гидрофильных инициаторов свободных радикалов. Для практических целей более удобны гетерогенные катализаторы, которые можно отделять от продуктов реакции. В данной работе гетерогенные катализаторы разложения гидропероксидов на радикалы получены путем адсорбции катионных ПАВ на твердые носители; их эффективность в генерировании радикалов исследована в процессах окисления модельного углеводорода лимонена [22] и радикальной полимеризации стирола. В качестве твердых носителей взяты тонкодисперсные вещества, которые применяются в качестве добавок-наполнителей при создании композиционных материалов: глина (натрия монтмо-

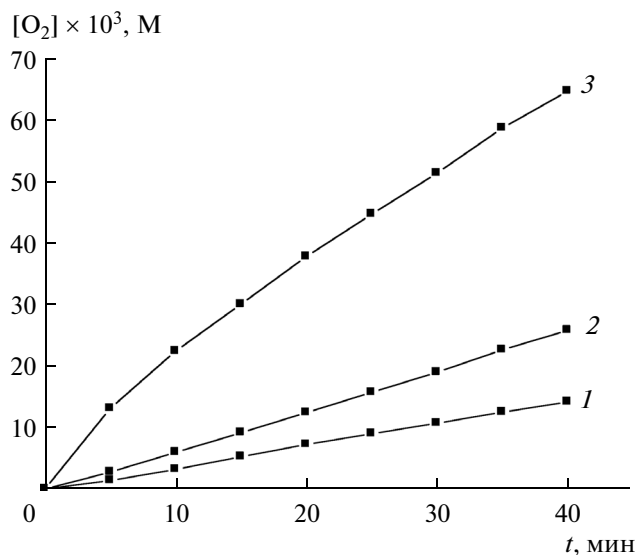


Рис. 1. Кинетические кривые окисления лимонена (2 М) с добавками гидропероксида лимонена (0.21 М) и 4.7 мас. % гетерогенных катализаторов в хлорбензоле при 60°C: 1 – Chi1, 2 – M1, 3 – Cell.

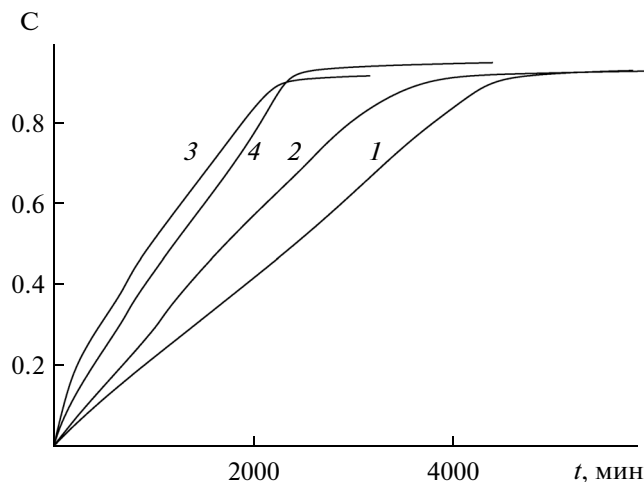


Рис. 2. Зависимость конверсии стирола, C , от времени при полимеризации при 60°C в присутствии 0.05 М гидропероксида кумила с добавками 2 мас. % гетерогенных катализаторов: 1 – без катализатора, 2 – M1, 3 – Cell, 4 – Chi1.

риллонит) [23–26], микрокристаллическая целлюлоза [27–29], хитозан [30, 31].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ

Катионное ПАВ бромид цетил-триметил-аммония (СТАВ), гидропероксид кумила, субстрат окисления лимонен (все производства фирмы Fluka) использовали без дополнительной очистки. Гидропероксид лимонена получали путем автоокисления лимонена. Хлорбензол и *n*-декан очищали стандартными методами [32]. Окисление проводили в термостатируемой стеклянной ячейке в токе кислорода; содержание гидропероксидов (LOOH) анализировали методом йодометрического титрования. Стирол очищали от гидрохинона 10%-ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным CaCl₂ и перегоняли при пониженном давлении.

Катализаторы получали путем адсорбции бромида цетил-триметил-аммония на твердых носителях: монтмориллонит натрия (CloisiteNa, USA), микрокристаллическая целлюлоза (Эвалар, РФ) и хитозан (Фармакор, РФ).

Оценку скоростей генерирования радикалов проводили с использованием модельных цепных реакций окисления лимонена и полимеризации стирола. Скорость инициирования реакции рассчитывали по уравнению [33]:

$$R_i = (R/([LH] \cdot a))^2, \quad (2)$$

где R – скорость реакции, R_i – скорость генерирования радикалов, $a = k_p/(2k_t)^{0.5}$ – отношение кон-

стант скорости роста (k_p) и обрыва (k_t) цепи (значения взяты из [22, 33]).

Поглощение кислорода при окислении лимонена измеряли на газометрической установке [22]. Кинетику полимеризации стирола исследовали методом изотермической калориметрии (прибор ДАК-1-1) при 60°C. Ампулы для калориметрических измерений, заполненные реакционной смесью, тщательно вакуумировали (давление не выше 10⁻⁴ Па) и запаивали. Свойства полимерного покрытия, образующегося на поверхности стекла, модифицированного СТАВ, изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием Bruker ACM FastScan в режиме ScanAsyst + PeakForceQNM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые поглощения кислорода при окислении лимонена и полимеризации стирола с добавками полученных катализаторов.

Видно, что в обоих случаях добавки всех катализаторов увеличивают скорости цепного процесса, но в разной степени. В полимеризации стирола, содержащего гидропероксид кумила, активность катализатора (в расчете на единицу массы) уменьшается в ряду Cell > Chi1 > M1, а при окислении лимонена ряд активности имеет вид Cell > M1 > Chi1. Эффективность нанесенного катализатора зависит как от величины адсорбции СТАВ, так и от влияния подложки на активность каталитической системы. В табл. 1 приведены данные по адсорбции СТАВ на использованных носи-

Таблица 1. Адсорбция СТАВ и скорости генерирования радикалов, измеренные при окислении лимонена (2 М) в растворе хлорбензола, содержащем LOOH (0.2 М) и 4.7% катализатора, и при полимеризации стирола, содержащего 0.05 М гидропероксида кумила и 4 мас. % катализатора, при 60°C

Катализатор	Адсорбция ПАВ, $\Gamma \times 10^4$, моль/г	Скорость генерирования радикалов при окислении лимонена $R_i \times 10^7$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	Скорость генерирования радикалов при полимеризации стирола $R_i \times 10^7$, моль л ⁻¹ с ⁻¹
–		0.58	0.42
M1	5.70	2.1	0.76
Cel1	1.85	12.9	7.60
Chi1	0.17	0.8	4.80

Таблица 2. Брутто-концентрации СТАВ и удельные скорости генерирования радикалов, при окислении лимонена в растворе хлорбензола и при полимеризации стирола, при 60°C

Катализатор	Окисление лимонена		Полимеризация стирола	
	[СТАВ], мМ	$\varpi_i, \times 10^4$ (М с) ⁻¹	[СТАВ], мМ	$\varpi_i, \times 10^4$ (М с) ⁻¹
СТАВ*	1	36	1	38
M1	28.5	0.26	21	0.32
Cel1	9.25	6.3	6.9	20.8
Chi1	0.85	4.7	0.64	42.1

* По данным [10].

телях и скорости инициирования радикалов, вычисленные по формуле (2) из экспериментально измеренных скоростей окисления и полимеризации.

Более высокая адсорбция СТАВ на монтмориллоните, очевидно, связана с более развитой поверхностью слоистого алюмосиликата CloisiteNa по сравнению с поверхностью используемых образцов целлюлозы и хитозана. Обращает на себя внимание факт, что несмотря на меньшую адсорбцию СТАВ на целлюлозе по сравнению с монтмориллонитом, скорость генерирования радикалов с добавкой модифицированной целлюлозы выше.

Чтобы сравнить влияние носителя на активность СТАВ в генерировании радикалов, рассматривали параметр, аналогичный удельной скорости инициирования радикалов, равный $\varpi_i = (R_i - R_0)/([LOOH][СТАВ])$, где R_i и R_0 – скорости генерирования радикалов с катализатором и без него, [СТАВ] – брутто-концентрация СТАВ, которая вносится в реакционную смесь в составе катализатора (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что наибольшую активность в разложении гидропероксида на радикалы СТАВ проявляет в смешанных мицеллах $\{nLOOH - mСТАВ\}$. При адсорбции СТАВ на твердом носителе, по-видимому, затрудняется доступ гидропероксида в изменившийся двойной электрический слой, что приводит к уменьшению скорости генерирования радикалов. Относительно невысокое

значение ϖ_i для M1 может быть связано с влиянием подложки на гетеролитический распад гидропероксида. Так, при выдерживании раствора гидропероксида кумила с добавкой монтмориллонита в продуктах распада был обнаружен фенол, который образуется в результате гетеролитического разложения алкилароматических гидропероксидов на сульфатах, фосфатах [1, 3, 6], и, очевидно, на алюмосиликатах.

Аномально высокие значения ϖ_i для Chi1 обусловлены свойствами используемого в данной работе исходного препарата хитозана (Фармакор, РФ). Специальные эксперименты по влиянию добавки немодифицированного хитозана в окисляющийся лимонен показали, что имеет место ускорение окисления, близкое по величине к ускорению добавкой Chi1.

Генерирование радикалов на поверхности твердого носителя при наличии в растворе гидропероксидов открывает принципиальную возможность получения полимерных покрытий путем радикальной полимеризации ненасыщенных соединений, инициированной адсорбированным на поверхности носителя катионным ПАВ. Нами были приготовлены образцы – плоские стекла с адсорбционным слоем СТАВ. Стекла наполовину погрузили в раствор гидропероксида трет-бутила в стироле. Анализ поверхности проводили методом АСМ, который позволяет проводить количественное исследование распределения механических свойств по-

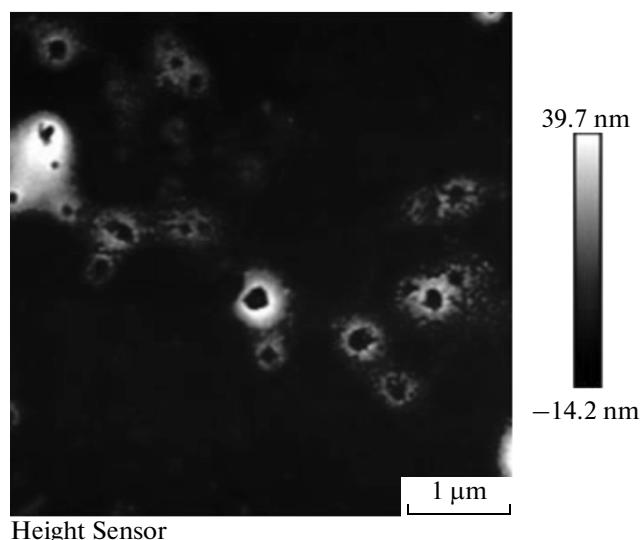


Рис. 3. АСМ изображение поверхности стекла, модифицированного СТАВ, с образовавшимся полистиролом.

верхностного слоя, таких как модуль Юнга, адгезия, локальная деформация.

На АСМ изображении поверхности стекла, которое была погружена в стирол (рис. 3), хорошо заметны участки пленки полистирола с характерным модулем Юнга. Полученные данные показывают, что поверхность, модифицированная катионным ПАВ, может стимулировать образование полимерной пленки при контакте с виниловым мономером с добавкой гидропероксида. В полученных образцах выявлена неоднородность адсорбционного слоя СТАВ на поверхности стекла и, соответственно, неоднородность распределения потенциальных центров полимеризации.

Работа поддержана грантом РНФ 14-23-00018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карташева З.С., Максимова Т.В., Коверзанова Е.В., Касаикина О.Т.* // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 2. С. 153.
2. *Kasaikina O.T., Kartasheva Z.S., Kuznetsova G.M., Maximova T.V., Sirota T.V., Kortenska V.D., Yanishlieva N.V.* // Colloid Surf. A – Physicochem. Eng. Asp. 1999. V. 149. № 1–3. P. 29.
3. *Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М.* // Патент РФ № 2375416. Б.И. № 34. 10.12.2009.
4. *Kellerby S.S., McClements D.J., Decker E.A.* // J. Agric. FoodChem. 2006. V. 54. № 20. P. 7879.
5. *Касаикина О.Т.* // В сб. “Окисление, окислительный стресс и антиоксиданты”. М.: Изд-во РУДН. 2006. С. 48.
6. *Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М.* // Журн. Общ. Хим. 2008. № 8. С. 1298.
7. *Касаикина О.Т., Голявин А.А., Круговов Д.А., Карташева З.С., Писаренко Л.М.* // Вестник МГУ. Сер. хим. 2010. № 3. С. 246.
8. *Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М.* // Патент РФ № 2348608, Б.И. № 7. 10.03.2009.
9. *Kasaikina O.T., Kancheva V.D., Maximova T.V., Kartasheva Z.S., Yanishlieva N.V., Kondratovich V.G., Totseva I.R.* // Oxid. Comm. 2006. № 3. P. 574.
10. *Круговов Д.А., Писаренко Л.М., Кондратович В.Г., Щеголихин А.Н., Касаикина О.Т.* // Нефтехимия. 2009. № 2. С. 216. [Petrol. Chem. 2009. V. 49. № 2. P. 120].
11. *Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729.
12. *Zana R.* Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases. CRC. Strasbourg. 2005. p. 536.
13. *Khan M.N.* Micellar Catalysis, Series: Surfactant Science. CRC Press. 2006. p. 287.
14. *La Sorella G., Strukul G., Scarso A.* // Green Chem. 2015. V. 17. P. 644.
15. *Fendler E.J., Fendler J.H.* // Adv. Phys. Org. Chem. 1970. V. 8. P. 271.
16. *Демлов Э., Демлов З.* Межфазный катализ. М.: Мир. 1987.
17. *Cornils B., Hermann W.A.* Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. WileyVCH: Weinheim, 1996. V. 2.
18. *Lindner E., Schneller T., Auer F., Mayer H.A.* // Angew. Chem. Int. Edn. 1999. V. 38. P. 2154.
19. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965.
20. *Denisov E.T., Afanas'ev I.B.* Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. CRC Press, Boca Raton, FL 33487. 2005.
21. *Трунова Н.А., Круговов Д.А., Богданова Ю.Г., Касаикина О.Т.* // Вестник МГУ. Сер. хим. 2008. № 4. С. 260.
22. *Писаренко Л.М., Круговов Д.А., Щеголихин А.Н., Касаикина О.Т.* // Известия АН. Сер. хим. 2008. № 1. С. 80.
23. *Unuabonah E.I., Taubert A.* // Applied Clay Science. 2014. V. 99. P. 83.
24. *Ray S.S., Okamoto V.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539.
25. *Utracki L.A.* Clay –Containing Nanocomposites. V. 1, 2. Rapra Technology Limited. U.K. 2004.
26. *Герасин В.А., Зубова Т.Л., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Меркалова Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М.* // Рос. нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 90.
27. *Zheng Y., Monty J., Linhardt R.J.* // Carbohydrate Research. 2015. V. 405. P. 23.
28. *Feldman D.* // J. Macromolec. Sci., Part A: Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 52. № 4. P. 322.
29. *Chirayil C.J., Mathew L., Thomas S.* // Reviews Adv. Mat. Sci. 2014. V. 37. № 1–2. P. 20.
30. *Manden Broek L.A.M., Knoor R.J.I., Kappen F.H.J., Boeriu C.G.* // Carbohydrate Polymers. 2015. V. 116. P. 237.
31. *Anitha A., Sowmya S., Kumar P.T.S., Deepthi S., Chennazhi K.P., Ehrlich H., Tsurkan M., Jayakumar R.* // Progress in Polymer Science. 2014. V. 39. P. 1644.
32. *Вайсберг А., Проскауэр Д., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд.-во иностр. литры. 1958. 154 с.
33. *Denisov E.T., Denisova T.G.* Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies and enthalpies of reactions. BocaRaton: CRCpress. 2000. 289 p.