

DOI: 10.33184/dokbsu-2019.6.4

Влияние додецилсульфата натрия на скорость окисления метилолеата в водоземulsionной среде

О. В. Семикашева², Р. А. Насибуллина¹, Л. Р. Якупова^{1*},
Э. И. Мурзагулова³, Р. Л. Сафиуллин¹

¹Уфимский Институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, проспект Октября, 69.

²Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы
Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, улица Октябрьской
революции, 3-а.

³Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

*Email: jkupova@anrb.ru

Изучена зависимость скорости окисления метилового эфира олеиновой кислоты (МО) в водной среде от концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) – додецилсульфата натрия (ДДС). Скорость окисления МО измеряли по скорости поглощения кислорода при помощи манометрической дифференциальной установки. Реакцию проводили при температуре 333 К. Показано, что при увеличении концентрации ПАВ параметр окисляемости метилолеата снижается и достигает минимума при [ДДС] ≥ 0.5 моль/л. В интервале концентрации ПАВ $0.5 \div 0.8$ моль/л значение $k_2(2k_6)^{-0.5}$ не меняется и составляет $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$.

Ключевые слова: метиловый эфир олеиновой кислоты, радикально-цепное окисление, пероксильный радикал, константа скорости реакции, додецилсульфат натрия.

Актуальным направлением исследования в области радикальной химии является изучение процесса окисления липида в водоземulsionной среде. Такие условия создаются при смешивании, в частности, метилолеата с водными растворами поверхностно-активного вещества. Окисление протекает в прямых мицеллах, которые являются прообразом мембраны клетки. Такие системы применяются для количественного определения антиоксидантной активности природных и синтетических соединений. В связи с этим необходимы количественные данные об окисляемости липида в мицелле, в частности зависимость скорости окисления от типа и концентрации применяемого ПАВ. В настоящей работе рассмотрена зависимость параметра окисляемости метилового эфира олеиновой кислоты от концентрации додецилсульфата натрия.

Экспериментальная часть

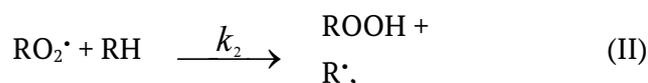
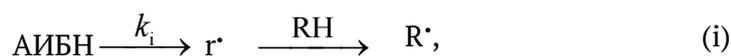
Метилловый эфир олеиновой кислоты (МО, $C_{17}H_{33}COOCH_3$), 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил) (АИБН, $C_8H_{12}N_4$), хлорбензол очищали, как описано в работах [1, 2]. Додецилсульфат натрия фирмы Sigma-Aldrich, степень чистоты ≥ 92.5 , использовали без дополнительной очистки. Для приготовления раствора ПАВ использовали дважды перегнанную дистиллированную воду.

Скорость инициирования рассчитывали по формуле: $w_i = 2ek_p[AИБН]$, где k_p – константа скорости распада АИБН в среде углеводородов, $2e$ – вероятность выхода радикалов в объем в среде метиллинолеата. При проведении расчетов использовали величины $\lg k_p = 15 - 127.5/\theta$ [s^{-1}], где $\theta = 2.303RT \times 10^{-5}$ кДж/моль [3], $2e = 0.65$ [4].

Метиллолеат окисляли кислородом воздуха при температуре 333 К в стеклянном реакторе, в который загружали липид 2 или раствор инициатора в хлорбензоле 0.2 мл, термостатировали несколько минут и проводили окисление в течение 15 минут. Затем добавляли 6 мл водного раствора ДДС и следили за поглощением кислорода с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [5]. Объемы газовой и жидкой фазы составляли 18 мл и 8.2 мл, соответственно. При расчете скорости поглощения кислорода учитывали, что окисление протекает в липидной части реакционной смеси, т.е. в 2.2 мл.

Результаты и обсуждение

В условиях нашего эксперимента жидкофазное окисление метиллолеата как в гомогенной, так и в водноэмульсионной среде осуществляется согласно схеме [1]:



Здесь АИБН – инициатор 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил), RH – окисляемый субстрат метиллолеат, RO_2^* – пероксильный радикал, образующийся из метиллолеата, P_6 – продукты, неактивные в реакции продолжения цепи.

На *рис. 1* представлена кинетика поглощения кислорода при окислении метиллолеата, из которой следует, что введение ДДС приводит к снижению скорости окисления (w). На *рис. 2* представлена зависимость w от концентрации ДДС.

Параметр окисляемости метилолеата в водоэмульсионной среде рассчитывали исходя из уравнения:

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

В результате было установлено, что параметр $k_2(2k_6)^{-0.5}$ в водоэмульсионной средесоставляет $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$. В гомогенной среде $k_2(2k_6)^{-0.5} = 5.6 \times 10^{-3} \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$ [1].

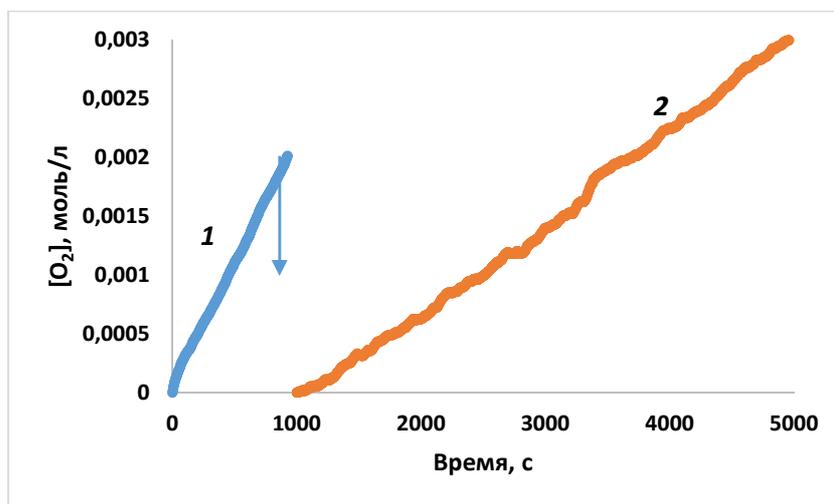


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода при окислении метилолеата в гомогенной (1) и в водоэмульсионной (2) средах. Стрелкой показан момент ввода раствора ДДС в воде. Условия реакции: 333 К, [RH] = 2.68 моль/л, $w_i = 3.77 \times 10^{-8}$ моль $\text{л}^{-1} \text{ с}^{-1}$, [ДДС] = 0.69 моль/л.

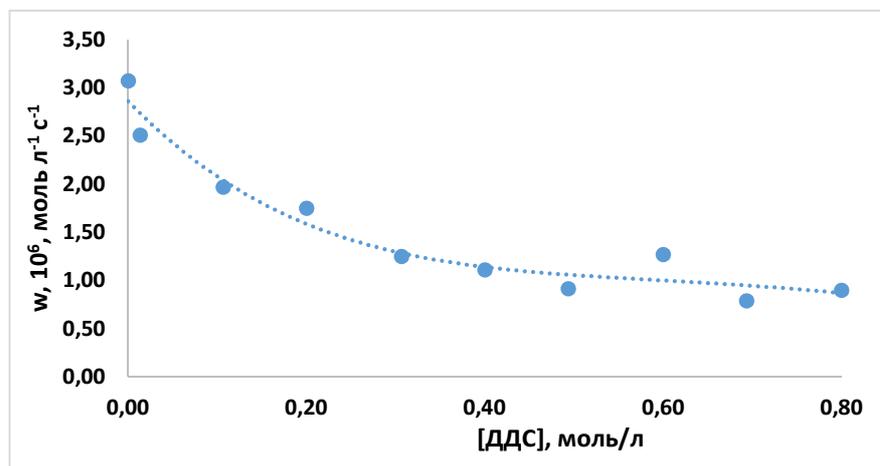


Рис. 2. Зависимость скорости окисления метилолеата в водоэмульсионной среде от концентрации ДДС. Условия реакции: 333 К, [RH] = 2.68 моль/л, $w_i = 3.77 \times 10^{-8}$ моль $\text{л}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Снижение параметра окисляемости, по-видимому, связано с тем, что с увеличением концентрации ДДС размер мицелл уменьшается, а суммарная поверхность раздела фаз увеличивается. Пероксильные радикалы диффундируют из центра липидной фазы в

полярную поверхностную область. Как следствие, это приводит к снижению вклада реакции (2), так как концентрация образующихся пероксильных радикалов внутри липида снижается. В то же время вклад реакции (6) увеличивается, так как пероксильные радикалы концентрируются в приграничной области мицеллы [6].

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН (№ Гос. регистрации АААА-А17-117011910034-8).

Литература

1. Якупова Л. Р., Сафиуллин Р. Л. Кинетические закономерности инициированного и ингибированного окисления метилолеата в гомогенной и вододисперсионной средах. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. №6. С. 806–813.
2. Якупова Л. Р., Иванова А. В., Сафиуллин Р. Л., Гимадиева А. Р., Чернышенко Ю. Н., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б. Ингибирующее влияние производных 6-метилурацила на свободно-радикальное окисление 1,4-диоксана // Изв. АН. Сер. хим. 2010. №3. С. 507–511.
3. Denisov E. T., Afanas'ev I. V. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology., Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group. 2005. С. 981 p.
4. Письменский А. В., Психа Б. Л., Харитонов В. В. Кинетическая модель окисляемости метиллинолеата // Нефтехимия. 2000. Т. 40. №2. С. 112–118.
5. Якупова Л. Р., Проскуряков С. Г., Зарипов Р. Н., Рамеев Ш. Р., Сафиуллин Р. Л. Измерение скорости реакций, протекающих с газопоглощением или газовыделением. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. №19. С. 71–78.
6. Barclay L. R. C., Ingold K. U. Autoxidation of biological molecules. 2. The Autoxidation of a model membrane. A Comparison of the autoxidation of egg lecithin phosphatidylcholine in water and in chlorobenzene. // J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. No. 21. Pp. 6478–6486.

Статья рекомендована к печати кафедрой технической химии и материаловедения Башкирского Государственного университета (д-р. техн. наук, доц. А. А. Мухамедзянова)

The effect of sodium dodecyl sulfate on the rate methyl oleate oxidation in aqueous emulsion

O. V. Semikasheva², R. A. Nasibullina¹, L. R. Yakupova^{1*},
E. I. Murzagulova³, R. L. Safiullin¹

¹Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Bashkir State Pedagogical University n. a. M. Akmulla
3 Oktyabrskoj revolyucii Street, 450008 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: jkupova@anrb.ru

The dependence of the oleic acid methyl ester (MO) oxidation rate in an aqueous medium on the sodium dodecyl sulfate (DDS) concentration (surfactant) was studied. The oxidation oleic acid methyl ester rate was measured by the oxygen uptake was using a manometric differential setup. The reaction was carry out at a temperature of 333 K. It is shown that with an increase in surfactant concentration, the parameter $k_2(2k_6)^{-0.5}$ decreases and reaches a minimum at 333 K. It is shown that with the surfactant concentration increasing the oxidation parameter of methyl oleate decreases and reaches a minimum at $[DDS] \geq 0.5$ mol/l. In the range of surfactant concentration $0.5 \div 0.8$ mol/l the value of $k_2(2k_6)^{-0.5}$ does not change and is $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{л}^{0.5} \text{моль}^{-0.5} \text{с}^{-0.5}$.

Keywords: oleic acid methyl ester, radical chain oxidation, peroxy radical, reaction rate constant, sodium dodecyl sulfate.