

УДК 541.182: 541.128

МИЦЕЛЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗ В ОКИСЛЕНИИ ЛИПИДОВ**О.Т. Касаикина, А.А. Голявин, Д.А. Круговов, З.С. Карташева, Л.М. Писаренко***(кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ; Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; e-mail: okasai@yandex.ru)*

Рассмотрены особенности каталитического действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессах окисления углеводов и липидов. Показано, что гидропероксиды (ROOH), первичные амфифильные продукты окисления липидов, образуют с ПАВ смешанные мицеллы $\{n\text{ПАВ}-m\text{ROOH}\}$, в которых происходит ускоренный распад ROOH, могут концентрироваться другие полярные компоненты – соединения металлов, ингибиторы и т.д., что существенным образом влияет на скорость и механизм окисления.

Ключевые слова: окисление, свободные радикалы, гидропероксиды, ПАВ, мицеллы, катализ.

Мицеллярный катализ – ускорение химических реакций в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ), обусловлен главным образом изменением концентрации реагирующих веществ при переходе реагентов из раствора в мицеллы; для реакций с участием диссоциирующих частиц существенно также влияние мицелл ПАВ на константу скорости и сдвиг равновесия диссоциации молекул реагентов. Наиболее корректное описание дает псевдодвухфазная модель, которая рассматривает наблюдаемую скорость реакции как сумму скоростей процессов в фазе растворителя (воде или неводной среде в случае обращенных мицелл) (k_p) и мицеллярной псевдофазе (k_m) [1].

Растворы ПАВ – один из простейших примеров самоорганизующихся мягких наносистем, размеры микроагрегатов (мицелл) которых составляют 1–500 нм [2, 3]. В последнее десятилетие интенсивно развиваются исследования влияния ПАВ на процессы окисления и стабильность углеводов и липидов (масел), а также маслосодержащих пищевых, косметических и лекарственных продуктов [4–8]. Наблюдаемые эффекты обусловлены двумя обстоятельствами: 1) первичные продукты окисления большинства органических соединений – гидропероксиды (ROOH), которые, в отличие от исходных масел, являются амфифильными и в силу этого поверхностно-активными соединениями; 2) в любых гетерогенных и коллоидных системах действует правило «выравнивания полярностей», т.е. амфифильные вещества самопроизвольно группируются в нано- и микроструктуры в направлении уменьшения общей свободной энергии системы, в том числе и на межфазных границах. В окисляющихся субстратах при наличии ПАВ возника-

ющие гидропероксиды образуют смешанные с ПАВ мицеллы: $\{n\text{ROOH}\cdots m\text{ПАВ}\}$. Поведение гидропероксидов в этих смешанных мицеллах определяет характер влияния ПАВ на процессы окисления.

С помощью таких методов, как измерение межфазного натяжения [5], ПМР (рис. 1), динамическое светорассеяние [9], установлено связывание ROOH и ПАВ в совместные микроагрегаты, в которых ROOH выступает в роли соПАВ, и проведена оценка их размеров. На примере сочетания гидропероксида третбутила (ГПТБ) и цетилтриметиламмоний хлорида (СТАС) на рис. 1 показано, что средние коэффициенты самодиффузии для гидропероксида уменьшаются с ростом концентрации ПАВ вплоть до их выравнивания с коэффициентом диффузии

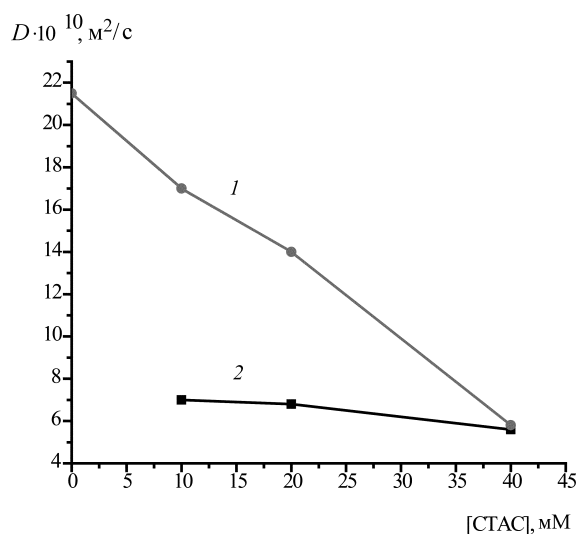


Рис. 1. Влияние концентрации ПАВ на величину коэффициента самодиффузии гидропероксида третбутила (1) и СТАС (2) в растворе хлорбензола при 25°C

ПАВ, когда весь ГПТБ связывается в смешанных мицеллах $\{n\text{ROOH} \cdots m\text{ПАВ}\}$. При этом эффективный размер смешанных мицелл, рассчитанный по уравнению Стокса–Эйнштейна, составляет ~ 2 нм.

При сравнении действия ПАВ различной природы было обнаружено, что катионные ПАВ (КПАВ) ускоряют распад гидропероксидов с образованием свободных радикалов [4]. На примере гидропероксида кумила методами ПМР и ГХ–МС было показано, что продуктами распада в присутствии КПАВ (СТАВ и СТАС) в хлорбензоле являются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и дикумилпероксид, образующиеся в результате радикального распада гидропероксида. Брутто-концентрации СТАВ и СТАС при этом остаются неизменными, т.е. КПАВ выступают в роли катализаторов радикального распада гидропероксида.

Распад гидропероксидов на радикалы – одна из ключевых реакций жидкофазного окисления, обеспечивающая вырожденное разветвление цепей и автокаталитическое развитие процесса окисления в целом [10, 11], поэтому катионные ПАВ оказались катализаторами процессов окисления. На примере окисления природного олефина лимонена на рис. 2 показано, что именно КПАВ ускоряют окисление, тогда как анионные и неионные ПАВ не оказывают такого влияния. Ингибиторы свободно-радикальных реакций с добавками КПАВ полностью подавляют процесс окисления. Скорость окисления после окончания периода индукции описывается известным уравнением жидкофазного радикально-цепного процесса окисления углеводородов [10, 11]:

$$W_{O_2} = a \cdot [\text{RH}] W_i^{0,5},$$

где W_i – скорость инициирования радикалов, которую можно рассчитать по продолжительности периода индукции; $a = k_{\text{п}} / (2k_{\text{о}})^{0,5}$ – параметр окисляемости ($k_{\text{п}}$ и $k_{\text{о}}$ – эффективные константы скорости продолжения и обрыва цепи окисления). Эти данные свидетельствуют, что механизм каталитического действия катионных ПАВ на процессы окисления состоит в ускорении вырожденного разветвления цепей при распаде гидропероксидов.

Для сочетаний разных гидропероксидов и КПАВ было установлено, что системы КПАВ–ROOH достаточно активно генерируют радикалы при умеренных температурах как в органической, так и в водной среде [5, 7, 8]:

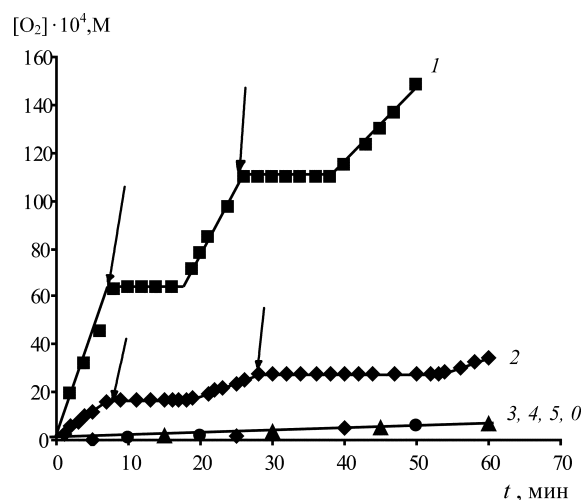
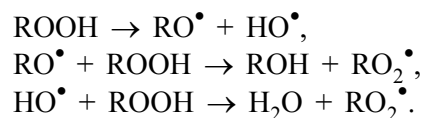


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения O_2 при окислении 1 М раствора лимонена с добавками 1 мМ ПАВ: 1 – СТАС, 2 – СТАВ, 3 – SDS, 4 – AOT, 5 – TX-100, 0 – без добавок; $[\text{ROOH}]_0 = 20$ мМ, 60°C ; растворитель – хлорбензол. Стрелками обозначены моменты введения ингибитора α -токоферола в концентрациях: 1 – 0,05 и 0,08 мМ; 2 – 0,04 и 0,06 мМ

При этом, в отличие от известных мицеллярных систем, микроагрегаты $\{n\text{ROOH} \cdots m\text{ПАВ}\}$ принципиально нестабильны и претерпевают во времени не только количественные, но и качественные изменения. В сочетании с КПАВ гидропероксид ускоренно распадается на радикалы с последующим образованием полярных соединений (воды и спирта) в обменных реакциях:



Генерируемые пероксильные радикалы RO_2^{\bullet} выходят в объем и могут инициировать цепное окисление, полимеризацию или иные радикальные процессы. При наличии кислорода концентрация гидропероксида и других полярных продуктов увеличивается в ходе ускоренного окисления, что в свою очередь влияет на строение и свойства мицелл.

Нестабильность мицелл, а также изменяющийся состав их полярного ядра не позволяют применить псевдофазный подход к анализу кинетики окисления липидов в присутствии ПАВ. Сопоставление активности ROOH и катионных ПАВ в генерировании радикалов можно провести на основании удельных скоростей инициирования радикалов

$$\varpi_i = W_i / ([\text{ROOH}] \cdot [\text{ПАВ}]),$$

где W_i – скорость генерирования радикалов. Для гидропероксидов кумила [5], этилбензола [4], лимонена

[14] было показано, что значение W_i пропорционально $[ROOH]$ в диапазоне концентраций 0,5–100 мМ, а линейная зависимость W_i от $[ПАВ]$ имеет место в более узком интервале 0,5–2 мМ. В табл. 1 приведены значения удельных скоростей для сочетаний ряда ПАВ с гидропероксидом кумила и пероксидом водорода в органической и водной среде.

Полученные данные показывают, что система КПАВ–гидропероксид может быть использована в качестве липофильной и гидрофильной иницирующей системы. Небольшие количества ROOH и КПАВ обеспечивают значительные скорости генерирования радикалов (10^{-8} – 10^{-7} Мс⁻¹), недоступные при невысоких температурах для известных азоинициаторов.

По активности в генерировании радикалов в органической среде ПАВ можно расположить в следующий ряд, указывающий на существенную роль противоионов в каталитическом действии КПАВ:

СТАС≈TDTAC>СТАВ≈СРВ>DCDMAB>АсС>ТАНС.

Гидропероксиды – первичные продукты окисления многих органических веществ молекулярным кислородом, самопроизвольно образуются в материалах и продуктах, а также в ходе биохимических процессов в живых организмах. Возможность ускоренного образования радикалов при контакте гидропероксидов с катионными ПАВ при физиологической температуре следует учитывать при интерпретации результатов биохимических исследований с участием ПАВ и анализе механизма бактерицидного действия КПАВ. Каталитическое разложение липопероксидов клеточных мембран на радикалы в присутствии КПАВ и последующие реакции радикалов с полиеновыми соединениями, липидами, белками и другими компонентами клетки, приводящие к их необратимому разрушению – возможный механизм бактерицидного действия КПАВ.

Примечательно, что алюмосиликаты, гидрофобизованные катионными ПАВ, в сочетании с гидропероксидами представляют собой коллоидную систему, способную генерировать радикалы в мягких услови-

Т а б л и ц а 1

Удельные скорости образования радикалов в системе: катионное ПАВ + гидропероксид ПАВ в хлорбензоле и водном растворе, 37°C

ПАВ	Гидропероксид кумила, 37°C		Пероксид водорода, 37°C		Гидропероксид лимонена, 60°C
	\bar{w}_i , л/(моль×с) органический растворитель	\bar{w}_i , л/(моль×с) вода	\bar{w}_i , л/(моль×с) органический растворитель	\bar{w}_i , л/(моль×с) вода	
Хлорид цетилтриметил- аммония (СТАС)	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$0,67 \times 10^{-3}$	$0,14 \times 10^{-3}$	27×10^{-3}
Бромид цетилтриметил- аммония (СТАВ)	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$0,2 \times 10^{-3}$	$0,14 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$
Гидросульфат цетилтриметил- аммония (СТАНС)	$0,17 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-4}$	≈0	≈0	$2,5 \times 10^{-3}$
Бромид дицетилдиметил- аммония (DCDMAB)	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$0,2 \times 10^{-3}$	$0,13 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$
Бромид цетилпиридиния (СРВ)	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$0,2 \times 10^{-3}$	–	$3,6 \times 10^{-3}$
Хлорид тетрадецилтриметил- аммония (TDTACl)	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$0,47 \times 10^{-3}$	$0,13 \times 10^{-3}$	–
Хлорид ацетилхолина (АсС)	$0,9 \times 10^{-3}$	≈0	$0,43 \times 10^{-3}$	≈0	$2,1 \times 10^{-3}$

Таблица 2

Характеристики термостойкости полимерных материалов, полученных радикальной полимеризацией стирола с добавкой 4% алюмосиликатов

Иницирующая добавка	Температура начала деструкции (°С)	Температура максимальной скорости деструкции (°С)	Твердый остаток (%)
10 мМ АИБН	328,5	365,9	–
Cloisite Na + ROOH	–	–	–
Cloisite 20A, Cl-N(CH ₃) ₂ (C ₁₈ -C ₁₆) ₂ + ROOH	359,7	436,9	3,23
Cloisite 20A, СТАВ + ROOH	332,9	403,7	4,2

ях. Ключевой реакцией является ускоренный распад гидропероксидов на свободные радикалы. Возможность получения нанокомпозитов путем радикальной полимеризации виниловых мономеров, инициированной системой гидропероксид–нанодисперсный носитель, гидрофобизованный КПАВ, была исследована на примере полимеризации стирола. Для полимеризации в мономер с гидропероксидом добавляли 4% товарного Na монтмориллонита *Cloisite 20A*, модифицированного $\text{ClN}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(C}_{18}\text{-C}_{16})_2$ или *Cloisite Na*, с адсорбционным слоем СТАВ. Для сравнения в таких же условиях, а именно при 60°С и в атмосфере азота мы провели радикальную полимеризацию стирола в гомогенной системе, инициированную азоизобутиронитрилом (АИБН). Методом термогравиметрии показано, что значения температуры начальной и максимальной скорости разложения для полученного образца превышают эти значения для обычного полистирола, полученного радикальной полимеризацией, инициированной АИБН, на 30 и 60°С соответственно (табл. 2).

В образующихся микроагрегатах $\{n\text{ROOH}\cdots m\text{ПАВ}\}$ наряду с концентрированием гидропероксида, воды и других полярных продуктов окисления могут собираться каталитические или ингибирующие компоненты. В работах [14, 15] показано, что при сочетании КПАВ и соединений металлов, известных как гомогенные катализаторы окисления углеводородов, проявляется синергизм, т.е. скорость поглощения O_2

при введении смеси (W_Σ) превышает сумму скоростей в опытах, где компоненты присутствуют по отдельности (W_{Me} и $W_{\text{ПАВ}}$): $\beta = W_\Sigma / (W_{\text{Me}} + W_{\text{ПАВ}}) > 1$. Окисление этилбензола, катализируемое сочетанием СТАВ и ацетилацетоната кобальта, происходит селективно с образованием ацетофенона и воды [15]. Лимонен в аналогичных условиях окисляется с преимущественным образованием карбонильного соединения карвона.

Явление каталитического разложения гидропероксидов в присутствии катионных ПАВ, исследованное и проверенное для разных случаев сочетания ROOH и КПАВ, в том числе и для сочетания КПАВ с пероксидом водорода (H_2O_2), открывает новые области применения катионных эмульгаторов и дает новую трактовку известному с 1935 г. бактерицидному действию КПАВ для создания:

- 1) липофильных и гидрофильных каталитических инициаторов с регулируемой скоростью инициирования для радикальной полимеризации, сульфохлорирования, окисления и др. радикальных процессов;
- 2) мягких каталитических систем направленного окисления углеводородов на основе ПАВ, допированных соединениями металлов;
- 3) нанокомпозитов путем радикальной полимеризации виниловых мономеров, инициированной коллоидной гетерогенной системой ROOH–нанодисперсный носитель, гидрофобизованный катионным ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. Т.3. М., 1999.
2. Hamley W. // Introduction to Soft Matter: Polymers, Colloids, Amphiphils, and Liquid Crystals. Chichester Wiley. 2000.
3. Raoul Zana // Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases. Strasbourg, 2005.
4. Kasaikina O.T., Kortenska V.D., Kartasheva Z.S. et al. // Colloid and Surface. A. Physicochemistry and Engineering. 1999. **149**. P. 29.
5. Трунова Н.А., Карташева З.С., Максимова Т.В., Касаикина О.Т. // Кол. журн. 2007. **69**. С. 697.

6. *Mc'Clements D.J.* Food emulsions: Principles, Practice and Techniques, 2nd Ed. Florida, 2004.
7. *Chaiysit W., Elias R.J., Mc'Clements D.J., Decker E.A.* // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2007. **47**. P.299.
8. *Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М.* // ЖОХ. 2008. **8**. P. 1298.
9. *Трунова Н.А., Круговов Д.А., Богданова Ю.Г., Касаикина О.Т.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. **49**. С. 260.
10. *Менгеле Е.А., Карташева З.С., Плащина И.Г., Касаикина О.Т.* // Кол. журн. 2008. **70**. С. 805.
11. *Эмануэль Н.М., Лясковская Ю.Н.* Торможение процессов окисления жиров. М., 1961.
12. *Frankel E.N.* Lipid Oxidation. Glasgow, 1998.
13. *Afaf Kamal-Eldin* // Lipid Oxidation Pathways. Champain, Illinois, 2003.
14. *Круговов Д.А., Писаренко Л.М., Кондратович В.Г., Щеголихин А.Н., Касаикина О.Т.* // Нефтехимия. 2009. **49**. С. 178.
15. *Максимова Т.В., Сирота Т.В., Коверзанова Е.В., Каишай А.М., Касаикина О.Т.* // Нефтехимия. 2001. **41**. С. 389.

Поступила в редакцию 20.01.10

MICELLAR CATALYSIS IN THE LIPID OXIDATION

O.T. Kasaikina, A.A. Golyavin, D.A. Krugovov, Z.S. Kartasheva, L.M. Pisarenko

(Chemical department of Moscow State University, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS)

Catalytic effects of surfactants (S) on the lipid and hydrocarbon oxidation have been discussed. Hydroperoxides (ROOH), the primary amphiphilic products of lipid oxidation by molecular oxygen, were shown to form mixed micelles {nROOH..mS} together with known cationic surfactants, in which the accelerated decomposition of ROOH occurs; other polar components namely metal compounds, inhibitors etc. can be concentrated in mixed micelles as well, what affects significantly the oxidation rate and mechanism.

Key words: *oxidation, free radicals, hydroperoxides, surfactants, micelles, catalysis.*

Сведения об авторах: *Касаикина Ольга Тарасовна* – профессор кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, зав. лаб. Института химической физики РАН, докт. хим. наук (okasai@yandex.ru); *Голявин Алексей Анатольевич* – науч. сотр. отдела химических и биологических процессов Института химической физики РАН (alexgolyavin@yandex.ru); *Круговов Дмитрий Александрович* – науч. сотр. отдела химических и биологических процессов Института химической физики РАН, канд.хим. наук (kagur1982@mail.ru); *Карташева Зоя Сергеевна* – ст. науч. сотр. отдела химических и биологических процессов Института химической физики РАН, канд. хим. наук (kasaikina@chph.ras.ru); *Писаренко Леонид Михайлович* – вед. науч. сотр. отдела химических и биологических процессов Института химической физики РАН, докт. хим. наук (kasaikina@chph.ras.ru).