

УДК 547.853.5 + 547.781.3

О.В. Кушнір, В.І. Дорохов, Н.В. Мельниченко, М.В. Вовк

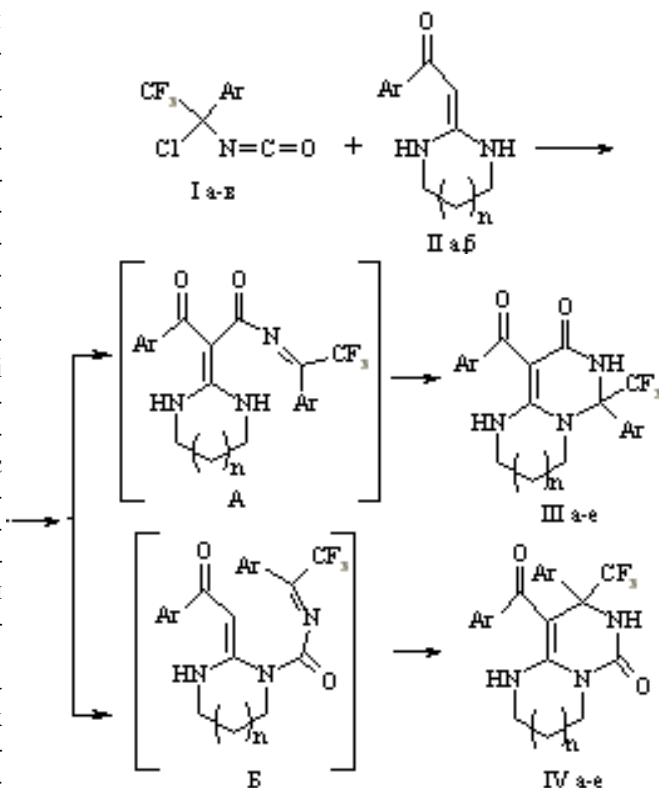
ЦИКЛОКОНДЕНСАЦІЯ 1-АРИЛ-2,2,2-ТРИФТОРО-1-ХЛОРОЕТИЛІЗОЦІАНАТІВ  
З ЦИКЛІЧНИМИ  $\alpha$ -АРОЇЛ-N,N-КЕТЕНАМІНАЛЯМИ

Циклоконденсацією 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанатів з циклічними  $\alpha$ -ароїл-N,N-кетенаміналями синтезовані 7(8)-трифторометилпохідні імідазо[1,2-*c*]піримідин-5(1*H*)-ону та 6*H*-піримідо[1,6-*a*]піримідин-6-ону.

**ВСТУП.** Упродовж останніх трьох десятиліть 1-хлороалкілізоціанати широко використовуються як ефективні біелектрофільні реагенти в різноманітних гетероциклізаціях [1]. Особливо важливою видається їх роль в новій стратегії формування піримідинового циклу, яка базується на циклоконденсації із структурами енамінного типу [2—4]. При детальному дослідженні таких взаємодій було виявлено особливості впливу природи реагентів та реакційних умов на їх перебіг. Зокрема встановлено, що 1-хлоробензилізоціанати та їх  $\alpha$ -трифторометилзовані аналоги — 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанати — утворюють структурно ізомерні продукти циклізації з амінокротонатами [3, 5], N,S-ароїлкетенацеталями [6], діалкіламінофумаратами [7]. Окрім цього, нещодавно ми показали [8], що конденсація 1-хлоробензилізоціанатів із  $\alpha$ -ароїл-N,N-кетенаміналями відбувається за схемою С-ізоціанатоалкілювання і приводить до похідних 7-арилімідазо[1,2-*c*]піримідин-5(1*H*)-ону та 8-арил-6*H*-піримідо[1,6-*a*]піримідин-6-ону. Предметом даного повідомлення є дослідження циклізації 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанатів (I а–в) з циклічними  $\alpha$ -ароїл-N,N-кетенаміналями (II а–б) — типовими представниками енамінних сполук, які є зручними синтетичними блоками при конструюванні полігетероциклічних систем [9].

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** З урахуванням виражених карбамойлюючих властивостей ізоціанатів (I) і раніше отриманих результатів [5—7] доволі вірогідним видавався перебіг реакції через утворення первинних продуктів С-карбамойлювання А, які потім циклізуються в конденсовані піримідини III а–е із CF<sub>3</sub>-групою в амінальному фрагменті молекули. Насправді при

взаємодії ізоціанатів (I а–в) з кетенаміналями в киплячому толуолі в присутності органічної основи домінуючим є альтернативний напрямок реакції, який приводить до регіоізомерних піримідинонів IV а–в або IV г–е із незначною кількістю (5—12 %) піримідинонів III г–е, які були ідентифіковані методами ЯМР <sup>19</sup>F та хромато-мас-спектрометрії.



I: Ar=Ph (а), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(б), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в); II: n=0, Ar=4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(а); n=1, Ar=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б); III,IV: n=0, Ar=Ph (а), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в); n=1, Ar=Ph (г), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (д), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (е).

© О.В. Кушнір, В.І. Дорохов, Н.В. Мельниченко, М.В. Вовк, 2011

Додаткова кристалізація суміші речовин IV г–е та III г–е дозволяє виділити піримідопіримідини IV г–е в аналітично чистому вигляді.

Така реалізація процесу, очевидно, обумовлена первинним N-карбамоїлюванням кетенаміналів (II) і утворенням інтермедіатів типу Б, які при підвищеній температурі схильні до внутрішньо-молекулярної конденсації до піримідоанельованих 1,3-діазагетероциклів IV а–е. При цьому варто зазначити і вплив розміру циклу в кетенаміналях на нуклеофільність атомів азоту і відповідно на характер взаємодії. Так, в разі сполуки II б із шестичленним кетенамінальним фрагментом стає можливим і мінорне C-карбамоїлювання, що приводить до сполук III г–е.

Структура синтезованих сполук IV а–е строго доведена із використанням комплексу фізико-хімічних методів. Зокрема, їх ІЧ-спектри характеризуються смугами поглинання груп C=O, які накладаються, при 1715–1720  $\text{cm}^{-1}$  та груп NH при 3240–3260  $\text{cm}^{-1}$ . У спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  фіксується синглетний сигнал в області –73 — –74 м.ч., що вказує на зв'язок групи  $\text{CF}_3$  із атомом вуглецю фрагмента C–C( $\text{CF}_3$ )Ar–NH [10]. Однак найбільш доказовими є спектри ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в яких атоми вуглецю в положенні 7 сполук IV а–в або в положенні 8 сполук IV г–е прописуються в діапазоні 63–65 м.ч. квіртетами із КССВ з атомами фтору екзоциклічної групи  $\text{CF}_3$  25.8–28.8 Гц. У випадку структур типу III слід було очікувати поглинання атома вуглецю в положенні 5 або 6 в області 80 — 81 м.ч. [11]. Особливістю спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  усіх синтезованих сполук є сильнопольне зміщення дублетного сигналу орто-протонів арильного замісника в положенні 7 або 8 в область 6.48–6.65 м.ч. за рахунок їх екранування ароїльним фрагментом молекули. Окрім цього, простежується відмінність у хімічних зсувах NH протонів в положенні 1 біциклічної системи: для похідних імідазолідину IV а–в вони проявляються при 8.96–8.98 м.ч., а для похідних гексагідропіримідину IV г–е зміщуються в область 12.69–12.77 м.ч., що, вірогідно, пов'язано із можливістю утворення водневого зв'язку із групою C=O ароїльного замісника.

Таким чином, на прикладі конденсації 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлороетилізоціанатів з циклічними  $\alpha$ -ароїл-N,N-кетенацеталами реалізовано ефективний підхід до нових конденсованих піримідинів, наявність у структурі яких фармакофорної трифторометильної групи [12, 13] створює спри-

ятливі умови для їх використання в раціональному пошуку біоактивних речовин.

ІЧ-спектри сполук у таблетках КВг записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  в ДМСО- $d_6$  виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — ТМС. Спектри ЯМР  $^{19}\text{F}$  отримані на спектрометрі Varian-Gemini (188.14 МГц), внутрішній стандарт —  $\text{CCl}_3\text{F}$ . Хромато-мас-спектри виміряні на приладі Agilent 1100/DAD/MSD/VLG 119562.

*7-Арил-8-ароїл-7-трифторометил-2,3,6,7-тетрагідропіримідазо[1,2-с]піримідин-5-(1H)-они (IV а–в) та 8-арил-9-ароїл-8-трифторометил-1,2,3,4,7,8-гексагідро-6H-піримідо[1,6-а]піримідин-6-они (IV г–е).* До розчину 4 ммоль  $\alpha$ -ароїл-N,N-кетенацеталу (II а,б) у 20 мл безводного толуолу послідовно додавали 4 ммоль ізоціанату (I а–в) в 5 мл толуолу, 0.4 мл триетиламіну в 3 мл толуолу, перемішували при кімнатній температурі 2 год, а потім кип'ятили впродовж 2 год. Утворений осад відфільтровували, промивали водою, висушували і кристалізували. Сполуки IV г–е повторно кристалізували із суміші етанол : ДМФА = 1:6.

*8-(4-Бромобензоїл)-7-феніл-7-(трифторометил)-2,3,6,7-тетрагідропіримідазо[1,2-с]піримідин-5-(1H)-он (IV а).* Вихід 69 %, т.топл. 283–285 °С (етанол : ДМФА = 1:2). ІЧ-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1715 (C=O), 3250 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 3.67–3.92 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 6.55 д (2H<sub>аром</sub>,  $J=6.8$  Гц), 7.08–7.22 м (7H<sub>аром</sub>), 8.47 с (1H, NH), 8.98 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м.ч.: –73.99. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 42.01 (CH<sub>2</sub>), 42.68 (CH<sub>2</sub>), 65.52 кв (C<sup>7</sup>,  $J_{\text{C-F}}=26.3$  Гц), 84.40 (C<sup>8</sup>), 126.25 кв (CF<sub>3</sub>,  $J_{\text{C-F}}=287.5$  Гц), 120.30, 127.26, 127.32, 127.64, 127.74, 129.76, 139.34, 141.66 (C<sub>аром</sub>), 149.41 (C<sup>5</sup>), 156.63 (C<sup>9</sup>), 188.96 (C=O).

Знайдено, %: C 51.70; H 3.20; N 8.88.  $[\text{M}+1]^+$  467.  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrF}_3\text{N}_3\text{O}_2$ . Розраховано, % : C 51.52; H 3.24; N 9.01. М 466.25.

*8-(4-Бромобензоїл)-7-(4-фторофеніл)-7-(трифторометил)-2,3,6,7-тетрагідропіримідазо[1,2-с]піримідин-5-(1H)-он (IV б).* Вихід 63 %, т.топл. 300 °С (еталацетат : ацетонітрил = 1:10). ІЧ-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1720 (C=O), 3245 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 3.69–3.98 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 6.65 д (2H<sub>аром</sub>,  $J=7.0$  Гц), 6.92 д (2H<sub>аром</sub>,  $J=6.8$  Гц), 7.23 м (4H<sub>аром</sub>), 8.49 с (1H, NH), 8.96 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м.ч.: –74.34, –115.22. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 42.19 (CH<sub>2</sub>), 42.01 (CH<sub>2</sub>), 60.11 кв (C<sup>7</sup>,  $J_{\text{C-F}}=28.8$  Гц), 84.16 (C<sup>8</sup>), 125.55 кв (CF<sub>3</sub>,  $J_{\text{C-F}}=284.6$  Гц), 114.04, 120.45, 127.75, 129.64, 129.79, 135.31, 141.59

(C<sub>аром</sub>), 149.33 (C<sup>5</sup>), 156.55 (C<sup>9</sup>), 161.20 д (C<sub>аром</sub>)  
J<sub>C-F</sub>=250.4 Гц), 188.67 (C=O).

Знайдено, % : С 49.87; Н 3.00; N 8.79. [M+1]<sup>+</sup>  
485. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>BrF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Розраховано, % : С 49.61; Н 2.91; N 8.68. М 484.24.

8-(4-Бромобензоїл)-7-(4-метоксибеніл)-7-(трифторометил)-2,3,6,7-тетрагідроїмідазо[1,2-с]піримідин-5(1H)-он (IV в). Вихід 72 %, т.топл. > 300 °С (етанол : ДМФА = 1:2). ІЧ-спектр, КВр, ν, см<sup>-1</sup>: 1720 (C=O), 3260 (N-H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.ч.: 3.65–3.88 м (7H, 2CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>O), 6.48 д (2H<sub>аром</sub> J=7.6 Гц), 6.61 д (2H<sub>аром</sub> J=7.4 Гц), 7.01 д (2H<sub>аром</sub> J=7.6 Гц), 7.11 д (2H<sub>аром</sub> J=7.4 Гц), 8.38 с (1H, NH), 9.23 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м.ч.: -74.52. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.ч.: 41.86 (CH<sub>2</sub>), 42.58 (CH<sub>2</sub>), 65.66 кв (C<sup>7</sup>, J<sub>C-F</sub>=26.8 Гц), 84.57 (C<sup>8</sup>), 125.39 кв (CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub>=288.4 Гц), 112.62, 119.75, 127.56, 128.84, 129.56, 130.76, 141.84, 158.45 (C<sub>аром</sub>), 149.39 (C<sup>5</sup>), 156.64 (C<sup>9</sup>), 189.21 (C=O).

Знайдено, % : С 51.01; Н 3.50; N 8.40. [M+1]<sup>+</sup>  
497. C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Розраховано, % : С 50.82; Н 3.45; N 8.47. М 496.28.

8-(4-Трифторометил)-8-беніл-9-(4-хлоробензоїл)-1,2,3,4,6,7-гексагідро-6H-піримідо[1,6-a]піримідин-6-он (IV з). Вихід 47 %, т.топл. > 300 °С (етанол : ДМФА = 1:3). ІЧ-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1725 (C=O), 3240 (N-H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.ч.: 1.94–198 м (2H, CH<sub>2</sub>), 3.58–3.92 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 6.48 д (2H<sub>аром</sub> J=7.0 Гц), 6.89–7.17 м (7H<sub>аром</sub>), 8.56 с (1H, NH), 12.77 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м.ч.: -74.24. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.ч.: 19.52 (CH<sub>2</sub>), 42.62 (CH<sub>2</sub>), 48.91 (CH<sub>2</sub>), 64.04 кв (C<sup>8</sup>, J<sub>C-F</sub>=26.6 Гц), 86.17 (C<sup>9</sup>), 126.51 кв (CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub>=285.8 Гц), 126.56, 127.16, 127.35, 127.63, 128.28, 130.43, 139.77, 141.67 (C<sub>аром</sub>), 149.49 (C<sup>6</sup>), 155.82 (C<sup>10</sup>), 188.40 (C=O).

Знайдено, % : С 57.64; Н 4.01; N 9.72. [M+1]<sup>+</sup>  
436. C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Розраховано, % : С 57.87; Н 3.93; N 9.64. М 435.82.

8-(4-Трифторометил)-8-(4-фторофеніл)-9-(4-хлоробензоїл)-1,2,3,4,6,7-гексагідро-6H-піримідо[1,6-a]піримідин-6-он (IV д). Вихід 51 %, т.топл. > 300 °С (етанол : ДМФА = 1:5). ІЧ-спектр, КВр, ν, см<sup>-1</sup>: 1720 (C=O), 3260 (N-H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.ч.: 1.88–199 м (2H, CH<sub>2</sub>), 3.43–3.89 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 6.50 д (2H<sub>аром</sub> J=7.0 Гц), 6.83–7.12 м (6H<sub>аром</sub>), 8.61 с (1H, NH), 12.69 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м.ч.: -74.57, -115.03. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.ч.: 19.42 (CH<sub>2</sub>), 38.06 (CH<sub>2</sub>), 44.07 (CH<sub>2</sub>), 63.52 кв (C<sup>8</sup>, J<sub>C-F</sub>=25.8 Гц), 86.01 (C<sup>9</sup>), 126.53 кв (CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub>=284.6 Гц), 113.99, 126.27, 127.26, 128.97, 130.49, 133.03, 141.73 (C<sub>аром</sub>), 149.46 (C<sup>6</sup>), 156.66 д (C<sub>аром</sub>

J<sub>C-F</sub>=250.8 Гц), 162.41 (C<sup>10</sup>), 184.48 (C=O).

Знайдено, % : С 55.73; Н 3.44; N 9.43. [M+1]<sup>+</sup>  
454. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>ClF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Розраховано, % : С 55.58; Н 3.55; N 9.26. М 453.82.

8-(4-Метоксибеніл)-8-(4-трифторометил)-9-(4-хлоробензоїл)-1,2,3,4,6,7-гексагідро-6H-піримідо[1,6-a]піримідин-6-он (IV е). Вихід 55 %, т.топл. 290–293 °С (етанол : ДМФА = 1:6). ІЧ-спектр, КВр, ν, см<sup>-1</sup>: 1715 (C=O), 3240 (N-H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.ч.: 1.92–1.99 м (2H, CH<sub>2</sub>), 3.49–3.88 м (7H, 2CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>O), 6.42 д (2H<sub>аром</sub> J=7.6 Гц), 6.54 д (2H<sub>аром</sub> J=7.4 Гц), 6.84–6.92 м (4H<sub>аром</sub>), 8.54 с (1H, NH), 12.99 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м.ч.: -74.69. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.ч.: 19.42 (CH<sub>2</sub>), 20.92 (CH<sub>2</sub>), 38.04 (CH<sub>2</sub>), 55.02 (CH<sub>3</sub>O), 64.43 кв (C<sup>8</sup>, J<sub>C-F</sub>=27.4 Гц), 86.17 (C<sup>9</sup>), 127.32 кв (CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub>=282.6 Гц), 112.70, 125.19, 126.35, 126.83, 128.07, 139.77, 141.67, 158.44 (C<sub>аром</sub>), 149.50 (C<sup>6</sup>), 155.78 (C<sup>10</sup>), 188.45 (C=O).

Знайдено, % : С 57.02; Н 4.04; N 8.91. [M+1]<sup>+</sup>  
466. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Розраховано, % : С 56.72; Н 4.11; N 9.02. М 465.85.

РЕЗЮМЕ. Циклоконденсацией 1-арил-2,2,2-трифторо-1-хлорэтилизотиоцианатов с циклическими α-ароил-N,N-кетенаминами синтезированы 7(8)-трифторметил производные имидазо[1,2-с]пириимидин-5(1H)-она и 6H-пириимидо[1,6-a]пириимидин-6-она.

SUMMARY. 7(8)-Trifluoromethyl derivatived of imidazo[1,2-c]pyrimidin-5(1H)-one and 6H-pyrimido[1,6-a]pyrimidin-6-one were synthesised by cyclocondensation of 1-aryl-1-chloro-2,2,2-trifluoroethylisocyanates with cyclic α-aroyl-N,N-ketenamines.

1. *Большут А.В., Вовк М.В.* // Журн. орган. фарм. хімії. -2003. -**1**, № 3–4. -С.26–44.
2. *Вовк М.В., Сукач В.А.* // Там же. -2005. -**41**, № 8. -С. 1261–1262.
3. *Sukach V.A., Bol'but A.V., Sinita A.D., Vovk M.V.* // Synlett. -2006. -№ 3. -P. 375–378.
4. *Sukach V.A., Bol'but A.V., Petin A.Yu., Vovk M.V.* // Synthesis. -2007. -№ 6. -P. 835–844.
5. *Вовк М.В., Пироженко В.В.* // Химия гетероцикл. соединений. -1994. -№ 1. -С. 424–428.
6. *Кушнір О.В., Сукач В.А., Вовк М.В.* // Журн. орган. хімії. -2009. -**45**, № 5. -С. 768–774.
7. *Кушнір О.В., Сукач В.А., Цымбал И.Ф., Вовк М.В.* // Там же. -2010. -**46**, № 5. -С. 716–722.
8. *Кушнір О.В., Сукач В.А., Вовк М.В.* // Журн. орган. фарм. хімії. -2010. -**8**, № 2. -С. 61–63.
9. *Huang Z.-T., Wang M.-X.* // Heterocycles. -1994. -**37**, № 2. -P. 1233–1262.

10. *Вовк М.В., Лебедь П.С., Пироженко В.В., Цымбал І.Ф.* // Журн. орган. хімії. -2004. -**40**, № 1. -С. 1715—1724.
11. *Вовк М.В., Лебедь П.С., Чернега А.Н. и др.* // Хімія гетероцикл. соединений. -2004. -№ 1. -С. 52—63.

12. *Kirk K.L.* // J. Fluor. Chem. -2006. -**127**, № 8. -Р. 1013—1029.
13. *Kirk K.L.* // Current Topics in Med. Chem. -2006. -**6**, № 14. -Р. 1447—1456.

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича  
Житомирський національний агроекологічний університет  
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 07.02.2011

УДК 544.146.5:547.56

**Т.А. Філіпенко, А.М. Ніколаєвський, Н.Ю.Грибова**

## **ОСОБЛИВОСТІ АНТИОКСИДАНТНОЇ ДІЇ ФЕНОЛІВ ПРИ ОКИСНЕННІ ЕТИЛБЕНЗОЛУ В ЕМУЛЬСІЇ МАСЛО—ВОДА**

Встановлено, що дія фенольних антиоксидантів при окисненні етилбензолу в емульсії має ряд особливостей, пов'язаних з впливом колоїдно-хімічних факторів системи. Антиоксидантна активність фенолів в емульсії етилбензол—вода залежить від розподілу фенолів між фазами, гідрофільно-ліпофільних властивостей молекул фенолів, їх поверхневої активності та кислотної дисоціації у водній фазі.

*ВСТУП.* Алкілароматичний вуглеводень — етилбензол (ЕТБ) застосовують як модельну систему при вивченні закономірностей радикально-ланцюгового окиснення органічних речовин та для оцінювання в таких процесах антиоксидантної активності (АОА) сполук. Рідкофазне окиснення ЕТБ у гомогенних системах є добре вивченим процесом, який ефективно гальмується фенольними антиоксидантами (АО) [1, 2]. Але потреби практики обумовлюють необхідність антиоксидантної стабілізації субстратів, які перебувають у гетерогенних системах, зокрема, в емульсіях (харчові продукти, ліки, косметичні вироби тощо). Закономірності гальмування таких процесів досліджені вкрай недостатньо, а результати застосування при цьому фенолів свідчать про суттєві особливості їх антиоксидантної дії в гетерогенних системах [3—4].

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* У попередніх роботах авторів [5] було доведено, що ініційоване азодізобутиронітрилом (АІБН) окиснення етилбензолу в емульсії масло—вода (1:4), стабілізованій додецилсульфатом натрію (ДДС), відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, і швидкість цього процесу залежить від площі поверхні поділу фаз, концентрації в системі водної фази та емульгатору. У порівнянні з гомо-

генною системою (розчин ЕТБ в хлорбензолі 1:4) окиснення вуглеводню в емульсії йде повільніше. Зазначена емульсія була обрана в якості моделі для вивчення антиоксидантної дії фенолів. Досліджувались як жиророзчинні (іонол, фенозан та ін.), так і водорозчинні (галова, кавава кислоти та ін.) фенольні АО. Феноли, попередньо очищені перекристалізацією або сублимацією, розчиняли у спорідненій фазі до приготування емульсії. Емульсію ЕТБ—вода (1:4) готували диспергуванням етилбензолу у воді в присутності ДДС (0.03 М), концентрація АІБН у вуглеводні складала 0.01 М. Окиснення ЕТБ в емульсії проводили в реакторі барботажного типу з безперервною подачею в нього повітря при 343 К. За кінетикою процесу слідували за накопиченням у системі пероксидних сполук (ПС), концентрацію яких встановлювали йодометричним методом [6]. АОА фенолів характеризували періодом індукції ( $\tau$ ) окиснення етилбензолу, який відповідав часу досягнення в системі концентрації ПС 0.035 М,  $\tau_0$  — період індукції окиснення без фенолу. Коефіцієнт розподілу фенолів між вуглеводневою і водною фазами визначали після встановлення рівноваги (30 хв) розподілу при 20 °С, контролюючи концентрацію фенолу в ЕТБ фотоколориметричним методом після проведення реакції відновлення фенолом стабільного

© Т.А. Філіпенко, А.М. Ніколаєвський, Н.Ю.Грибова, 2011