

Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: антиокиснювальна ефективність

В.В. Суховєєв^а, Г.О. Ковтун^б

^аНіжинський державний педагогічний університет ім. Миколи Гоголя,
Україна, 16602 Ніжин, вул. Кропив'янського, 2; факс: (04631) 2-23-27;

^бІнститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Узагальнено дослідження антиокиснювальної ефективності сульфоланвмісних комплексів металів. Зроблено висновки щодо характеру впливу на антиокиснювальну дію природи центрального атома *M*, координаційного вузла, стеричних властивостей замісників у складі ацидологанду, електронної природи замісників у координуваних лігандах і концентрації металокомплексу.

Проблема раціонального використання нафтопродуктів в Україні стоїть особливо гостро, оскільки нафтові родовища країни можуть забезпечити потреби в цій сировині лише на 10 % [1].

Однією із складових раціонального використання нафтопродуктів є покращання їх експлуатаційних властивостей – захисної здатності, протизношуваності, стабільності, антикорозійної активності тощо. Цього можна досягти завдяки використанню поліфункціональних присадок, до яких належать і металокомплексні сполуки [2–10]. Унікальним властивостям металокомплексів в останні два десятиріччя присвячено велику кількість публікацій, узагальнених у роботах [3–6, 11–25].

Не залишається поза увагою дослідників і питання впливу металокомплексних сполук на каталіз багатьох хімічних і біохімічних процесів. Актуальними є дослідження функцій металокомплексних сполук у радикально-ланцюговому окисненні органічних речовин молекулярним киснем, який широко використовується як окисник в органічному та нафтохімічному синтезі [3–6, 18].

При переробці, використанні та збереженні нафтопродуктів антиокиснювальна стабілізація сприяє покращанню їх фізико-хімічних властивостей. Одним з напрямків підвищення антиокиснювальної стабільності нафтопродуктів є застосування відповідних присадок, які об'єднують різноманітні класи сполук (ароматичні аміни, феноли, хінони, сульфіди, нітроксили, поліспряжені вуглеводні, металокомплекси) [2–6, 18].

Відомими промисловими присадками такого типу є діалкіл- і діарилдитіофосфати, діалкілдитіокарбамати, алкілсаліцилати, карбоксилати та феноляти металів [7].

Порівнянно з відомими органічними антиоксидантами металовмісним сполукам властива більш висока антиокиснювальна ефективність [3, 4, 6]. Авторамами [26] показана можливість посилення антиокис-

нювальної дії традиційних органічних антиоксидантів шляхом координації їх функціональних груп із сполуками перехідних металів.

Тому систематизація наукових досліджень металокомплексних сполук має як науковий, так і практичний інтерес, оскільки дає змогу досліджувати взаємозв'язок структура–вплив з метою створення перспективних речовин цього класу із заданими хімотологічними властивостями. Але до початку робіт [27–58] були відсутні дослідження із синтезу та вивчення практично корисних властивостей металокомплексів на основі похідних сульфолену-3 [59].

Метою даного огляду є систематизація експериментального матеріалу з антиокиснювальної дії сульфоланвмісних металокомплексних сполук.

Методологія та методи досліджень. Раніше було встановлено, що металокомплексні сполуки ML_n можуть не тільки ініціювати [60–65], а й інгібувати процеси окиснення органічних сполук [24, 66–80]. Виявлено [79], що комплекси металів у змозі стехіометрично (одноразово) реагувати на носії ланцюгів окиснення. У роботах [80, 81] досліджено унікальне явище каталітичної (багаторазової) участі комплексів металів у реакціях, що відповідають за інгібування окиснення. На сьогодні узагальнено основні реакції металокомплексного каталізу інгібування окиснення органічних сполук [18].

Дослідження механізму антиокиснювальної дії ML_n проведено на модельних системах (амінах, аренах, спиртах тощо), які в радикально-ланцюговому механізмі окиснення поводять себе як відомі органічні сполуки [6].

Відбір потенційних інгібіторів окиснення здійснено за періодом індукції τ , який вираховують за рівнянням

$$\tau = f[ML_n]_0/W_i,$$

де f – стехіометричний коефіцієнт інгібування при різних початкових концентраціях ML_m ; W_i – швидкість ініціювання вільних радикалів; τ – відповідає часу по-

глинання $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л кисню зразком нафтопродукту за температури досліду 120–180 °C [3].

Даний вибір обумовлений такими причинами [3]: величина τ визначається основними показниками реакційної здатності комплексу ML_m у стабілізуючому продукті; зміна τ , як правило, симбатна зміні основних експлуатаційних показників нафтопродуктів (в'язкості, кислотного числа тощо) [3–6].

Для металокомплексів, які містять як центральний атом іон металу, здатний до одноелектронних перетворень (Cu, Mn, Co, Fe, Ce), періоди гальмування τ значно вищі, ніж вираховані, виходячи з припущення, що досліджувані комплекси стехіометрично використовуються у реакціях з носіями ланцюгів окиснення:

$$\tau = [ML_n]/W_i.$$

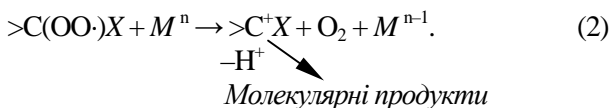
Тривалість гальмуючої дії інгібітора окиснення описують брутто-стехіометричним коефіцієнтом обриву ланцюгів f [2, 79, 81–83], який характеризує кількість носіїв ланцюгів, що обриваються, з розрахунку на одну молекулу комплексу металу, раніше ніж окиснення досягне свого неінгібованого значення: $f = \tau_{\Sigma\tau}$ [83, 84]. Величини параметра ($f \gg 1$) свідчать про багаторазову участь молекули комплексу металу в обриві ланцюгів окиснення досліджуваних сполук [83, 84].

Носіями ланцюгів окиснення органічних сполук є пероксильні радикали, що виявляють не лише окисні, але й відновні властивості [2, 80–83, 85, 86]. За будовою пероксильні радикали розподіляють на гідропероксильні $\text{HOO}\cdot$ та радикали загальної будови $\text{>COO}\cdot\text{X}$, де X: OH, NH_2 , NHR, NR^1R^2 , CH_3 , C_6H_5 , NHC(O)R , SR ($\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2$ -алкіл)[18].

Відновні властивості радикалів $\text{HOO}\cdot$ у розчинах металокомплексів обумовлені реакцією (1) [87]:



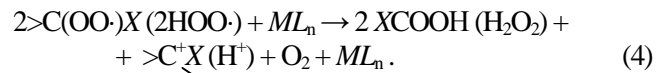
Для радикалів $\text{>COO}\cdot\text{X}$ такі їх властивості пов'язані з проходженням одноелектронних реакцій [2, 80, 81, 83, 86]. Вони відбуваються за наявності в α -положенні по відношенню до пероксильної групи радикала замісника X, який стабілізує карбокатион, що утворюється в реакції (2) [81, 83, 87]:



Окиснення відновленої форми металокомплексу пероксильними радикалами, що призводять до регенерації комплексу металу, описується теж одноелектронними перетвореннями (3) [2, 79, 81–83, 88]:



Отже, внаслідок проходження реакцій відновлення (1) і (2) та окиснення (3) реалізується багаторазовий (каталітичний) обрив ланцюгів на кожній молекулі комплексу металу (4) [2]:





 $-\text{H}^+$

Молекулярні продукти

Аналіз природи проміжних і кінцевих продуктів окиснення сполук у присутності комплексів металів дозволив виділити два механізми металокомплексного каталізу реакцій обриву ланцюгів [18], а саме: а) реакції, локалізовані на центральному атомі комплексу металу M ; б) реакції, локалізовані на ліганді металокомплексу L .

Механізм реакції обриву ланцюгів, локалізованих на центральному атомі комплексу металу, спостерігається для комплексів перехідних металів, у яких центральний атом у радикальних реакціях потенційно здатний до одноелектронних перетворень [2, 79, 81–84, 86, 87]: $M^n \rightleftharpoons M^{n-1}$.

Цей тип металокомплексного каталізу реакцій обриву ланцюгів окиснення обумовлений почерговими одноелектронними перетвореннями, що відбуваються у внутрішній координаційній сфері комплексу металу за рівняннями (2) і (3). Ці реакції разом з механізмом неінгібованого окиснення органічних сполук дали можливість отримати загальне рівняння для брутто-константи швидкості обриву ланцюгів (наприклад [80, 84]):

$$k = A(W_i k_t)^{1/2} / 2[ML_n]_0,$$

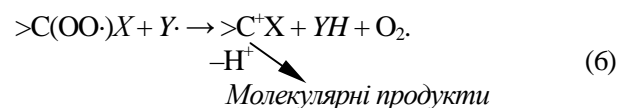
де $A = W_0 \cdot W^{-1} \cdot W \cdot W_0^{-1}$, $W = W_0$ при $[ML_n]_0 = 0$; k_t – константа швидкості квадратичного обриву ланцюгів окиснення [88].

Механізм реакцій обриву ланцюгів, локалізованих на ліганді металокомплексу, характерний для сполук, що мають таку будову координаційного вузла: $M(2X, 2YH)$, де M – центральний атом, для якого одноелектронна зміна валентності у радикальних реакціях окиснення є малоімовірною (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{2+} , V_O^{2+}); YH – центри координації з металом (NH_2 , O_2 , NH , OH , NOH , H ; $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{COO}\cdot$) [2, 81–83, 90], які є також реакційними центрами [83]. Тому під час обриву ланцюгів окиснення спостерігаються використання YH -груп і утворення відповідних Y -центрованих радикалів (5):



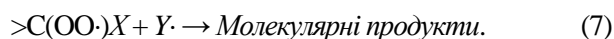
де $X = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{NHR}$.

Y -центрований радикал, що утворюється, здатний відновлюватися іншим радикалом $\text{>C(OO}\cdot\text{)X}$, регенеруючи таким чином вихідний комплекс (6) [2, 81–83]:



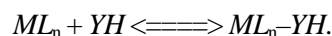
Але він може використовуватися і в необоротних

реакціях рекомбінації з пероксильною групою, перетворюючись у молекулярні продукти (7):



Із почергових окисно-відновних реакцій (5) і (6) складається катализ реакцій обриву ланцюгів, а реакція (7) призводить до дезактивації інгібітору [18].

Даний механізм справджується і у випадках, коли центри координації YH попередньо не містяться у металокомплексі ML_n , але утворюються в результаті координації між ML_n і органічною речовиною, що містить групу YH [2, 79, 81]:



Джерелом YH -груп є органічні інгібітори окиснення (хінони, ароматичні аміни, оксими, алкілфеноли тощо). При сумісному введенні до складу нафтопродуктів комплексів ML_n і органічних інгібіторів виявлено неадитивну інгібуючу дію (синергетичний ефект) [2].

Комплекси металів із координаційним вузлом $M[YH, Z]_n$ здійснюють не тільки реакцію обриву ланцюгів, а й катализ розпаду гідропероксидів без утворення вільних радикалів або з дуже низькою імовірністю їх утворення [18].

Антиокиснювальну ефективність сульфоланвмісних металокомплексів та їх композицій оцінено за періодом гальмування τ на кінетичній кривій поглинання кисню досліджуваними нафтопродуктами [3, 34].

Для досліджень антиокиснювальної дії металокомплексів використано сполуки, розчинні у нафтопродуктах за температури 25–80 °С у концентраціях не нижче 0,1 % (мас.); як правило, концентрація антиокиснювальних присадок в оливах і пластичних мастилах становить 0,1–2,0 % (мас.).

Як базові мастила [3, 7] використано:

1) вуглеводневі оливи: індустріальну ВІ-2 та І-2 (ТУ 38.101308-78), авіаційну ИПМ-10 [49–51];

2) авіаційну оливу на основі естерів пентаеритриту і синтетичних жирних кислот фракції СЖК C_5-C_9 (ТУ 38.101295-75) [30, 32, 43, 44, 55];

3) базове пластичне мастило СЕДА, одержане на основі естерів пентаеритриту і фракції СЖК C_5-C_9 (ТУ 38.401510-85) [30, 44];

4) діізооктилсебацінат (естерна олива) (ДОС, ТУ 38.8728-87) [33];

5) ріпакову олію (РО) [33].

Окиснення олив і пластичних мастил відбувається за радикально-ланцюговим механізмом [3].

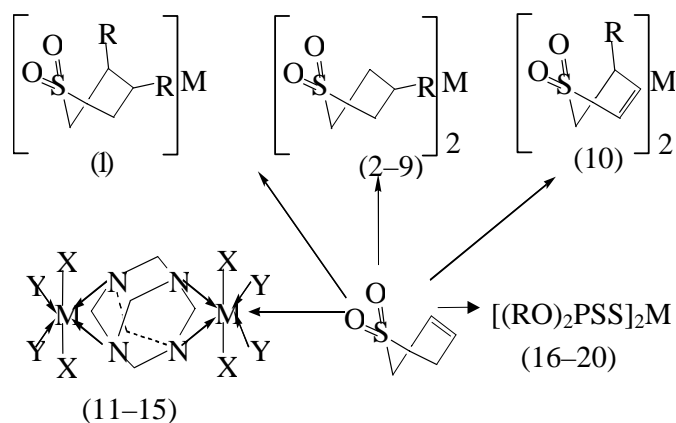
α -Оксипероксильні радикали генерували при ініційованому окисненні відповідних вуглеводнів і первинних амінів з використанням азобісізобутиронітрилу [3, 88], спиртів у розчинах *o*-дихлорбензолу [6], метилового естеру олеїнової кислоти у CCl_4 та ДМСО з використанням азобісциклогексанітрилу [6].

Як еталони для порівняння використовували промислові та відомі з патентної літератури ефективні інгібітори окиснення: 2,6-дитретбутил-4-метилфенол

(іонол) – промислову присадку до нафтопродуктів (ТУ 38.10894-76) [6], бис(трифторацетилацетонат) кобальту $([TFA]_2Co)$ – інгібітор окиснення для синтетичних естерних мастил [2, 3, 5] та 4,4'-діоктилдифеніламін (ДАТ) – промислову присадку до синтетичних естерних мастил (ТУ 38.401175-82) [6].

Досліди проводили на газометричному приладі [88] за температури 75–180 °С та $P_{O_2} = 0,1$ МПа. У кінетичному режимі окиснення прилад дозволяє вимірювати швидкості поглинання кисню від 10^{-8} до 10^{-4} моль/(л·с) при мінімальному окисненні RH від 0,1 до 1,0 % відповідно. При цьому помилка вимірювань становить 5–8 %.

Об'єктами дослідження у роботах [27–58] є металокомплекси, що містять такі сульфоланвмісні ліганди, як ацетати (1, 2, 10), амінокарбоксилати (3–5), азометини (6, 7), дитіокарбамідати (8), дитіокарбазинати (9), а також відомі з літератури і вперше синтезовані авторами бис(органодитіофосфати) металів (16–20) і металокомплекси на основі уротропіну (11–15):



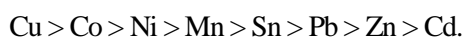
де R: CH_2COO^- (1, 2, 10); $NHCH_2COO^-$ (L: H (3); $CH(CH_3)_2$ (4); $CH_2CH(CH_3)_2$ (5); N = $CHC_6H_4O^-$ -o (6); $NHN = CHC_6H_4O^-$ -o (7); $NHCSS^-$ (8); $NHNHCSS^-$ (9); X: Cl, Y: сульфолан (11); ДМСО (12); ДМФА (13); ацетонітрил (14); івін (15); *ізо*- C_3H_7 (16); *н*- C_4H_9 (17); *трет*- C_4H_9 (18); C_6H_{11} -цикло (19); 2-сульфолан-4-іл- (20); M: Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, Cu, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni.

Для металокомплексів ML_n характерні такі особливості: різна природа центрального атома M при однаковому ізоляндному оточенні L; різні природа координаційного вузла та просторова будова лігандного оточення.

Природа центрального атома. Слід зазначити, що *s*- (Ca, Sr, Ba) та *p*-елементи (Sn, Pb) утворюють не досить міцні комплекси загальної будови ML_n . Серед *d*-елементів (Cu, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni) перший з перелічених може втрачати 1 або 2 електрони з *d*-шару, в результаті чого утворюються дво- і навіть тривалентні комплекси купруму, що практично неможливо для Zn і Cd. Оскільки ці елементи не виявляють змінної валентності і не утворюють сполук, у яких *d*-шар був би незавершеним, їх розглядають як неперехідні (або

постперехідні) елементи. Подібність до перехідних елементів Zn і Cd пов'язана із схильністю до комплексоутворення, хоча у них і не спостерігається ефект стабілізації полем ліганду. Mn^{2+} утворює численні комплекси, але константи їх утворення у водних розчинах у порівнянні з Cu^{2+} і Fe^{2+} є незначними, тому що він має найбільш великий іон серед цих елементів і енергія стабілізації у полі лігандів для нього, як правило, дорівнює нулю [92].

Нами встановлено [30], що сульфоланвмісні комплекси металів більш ефективні як антиоксиданти, ніж як вільні ацидологіанди LH . Так, за концентрацій $[CuL_2] \approx 0,5 [LH]$ період індукції для *bis*(сульфолан-3іл-ацетату) купруму в 7,6 раза більше, ніж для вільного ліганду. У роботі [33] показано, що антиокиснювальна ефективність комплексів металів у складі як оливи, так і пластичного мастила змінюється у такому ряду металів:



Тобто, для комплексів металів загальної формули ML_2 , які мають однакове ацидологіандне оточення L , але відрізняються природою центрального атома M , їх антиокиснювальна ефективність змінюється, як правило, у такій послідовності M (див. характерний приклад у табл. 1, 2) [30, 33, 41, 49, 51]:



Таблиця 1. Антиокиснювальна ефективність комплексів металів (2, 6-9) у складі базової оливи на основі естерів пентаеритриту та монокарбонових кислот фракції СЖК C_5-C_9 за температури $180^\circ C$ та початкової концентрації $ML_2 - 0,5\%$ (мас.).

ML_2^*	Період індукції τ^{**} , хв				
	(2)	(6)	(7)	(8)	(9)
CuL_2	76	85	145	168	221
CoL_2	54	68	127	140	197
NiL_2	24	36	92	72	98
MnL_2	—	—	86	—	—
FeL_2	—	—	64	—	—
PbL_2	—	31	43	—	56
ZnL_2	—	29	37	—	49
CdL_2	12	—	20	76	39
SrL_2	—	—	11	—	—

*Точність у вимірах $\tau = \pm 8\%$ (відн.).

**При $\tau = 18$ (іонол), 43 (ДАТ) при початкових концентраціях 0,5% (мас.).

Згідно з показниками табл. 1, антиокиснювальна ефективність комплексів (7) змінюється в такому ряду металів:



Таблиця 2. Антиокиснювальна ефективність металокомплексів (16) залежно від природи металу в складі вуглеводневих олив ВІ-2 і ІМП-10; концентрація присадок $- 5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (період індукції τ , хв) [49, 51]

Олива	$[(iso-C_3H_7O)_2P(S)S]_2M$						
	Co	Ni	Zn	Cu	Cd	Ba	Ca
ВІ-2 ($140^\circ C$)	104 ± 4	69 ± 4	35 ± 3	30 ± 1	22 ± 2	15 ± 2	13 ± 3
ІМП-10 ($160^\circ C$)	140 ± 5	86 ± 4	45 ± 3	—	37 ± 3	29 ± 2	—

За даними табл. 2, антиокиснювальна ефективність металокомплексних присадок (16) змінюється залежно від природи центрального атома, зменшуючись у такому ряду металів:



Тобто найефективнішими є сполуки перехідних металів (кобальту, ніколу, купруму), а також постперехідних металів (цинку, кадмію). Отже, під час підбору антиокиснювальних присадок до нафтопродуктів мають значення не тільки широко досліджувані сполуки неперехідних, а й сполуки перехідних і постперехідних металів. Особливістю досліджуваних металокомплексних присадок є і те, що їх антиокиснювальну ефективність можна регулювати у широкому діапазоні, змінюючи центральний атом M . Наприклад, крайні значення величин τ для отриманого ряду присадок (16) у базовій оливі ВІ-2 відрізняються у 8 разів. Слід зазначити, що антиокиснювальна ефективність комплексів перехідних металів вища, ніж присадки іонолу та біс(трифторацетилацетонату) кобальту [2] (рис. 1) [32].

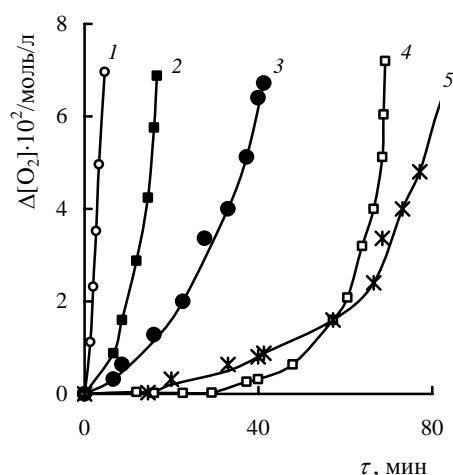


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню мастилом за температури $180^\circ C$: 1 - за відсутності антиоксидантів; 2 - 0,5% (мас.) 2,4-ди-трет-бутил-4-метилфенолу; 3 - 0,5% (мас.) 4,4'-диок-тилдифеніламіна; 4 - 0,5% (мас.) комплексу купруму формули (2); 5 - 0,5% (мас.) комплексу купруму формули (6)

Отже, комплекси перехідних металів (купруму, кобальту, ніколу, мангану тощо) є найперспективнішими для пошуку нових присадок до мастил, що виявляють

антиокиснювальну дію.

Природа координаційного вузла. Крім природи центрального атома на величину τ може впливати і лігандне оточення. Залежно від природи останнього τ змінюється у такому ряду похідних сульфолану: (9) > (8) > (7) > (6) > (2) > (1) [33]. Але вплив природи координаційного вузла у порівнянні з таким центрального атома металокомплексу є менш істотним.

Для порівняння впливу природи лігандного оточення нами досліджено металокомплекси з різною природою координаційного вузла: $M[O,O]_n$ – сульфолан- та сульфоленацетати (1, 2, 10); $M[S,S]_n$ – дитіокарбамідати (8), дитіокарбазинати (9) та дитіофосфати (16–20); $M[N,N]_n$ – комплекси на основі уротропіну і ацетонітрилу (14) та дендримерні металокомплекси [93]; $M[N,O]_n$ – амінокислоти (3–5), азометини (6, 7) та комплекси на основі уротропіну і сульфолану (11), ДМСО (12), ДМФА (13) або івіну (15).

Результати залежності антиокиснювальної ефективності від природи координаційного вузла зведено у табл. 3 і 4.

Таблиця 3. Антиокиснювальна ефективність присадок у складі базового мастила на основі естерів пентаеритриту та СЖК C_5-C_9 за температури 180 °С і початковій концентрації $ML_2 - 0,5\%$ (мас.) [44]

Ліганд, L	Координаційний вузол	Період індукції τ , хв			
		CuL_2	CoL_2	NiL_2	CdL_2
(8)	$M[S,S]_2$	168	140	72	76
(2)	$M[O,O]_2$	76	54	24	12
(6)	$M[O,N]_2$	85	68	36	–

Згідно з даними табл. 3, комплекси металів, які мають у координаційній сфері фрагменти атомів сульфуру та нітрогену з рухливим атомом гідрогену (NH), очевидно, реакційноздатні по відношенню до вільних радикалів і тому найефективніші серед досліджуваних сполук [33].

Металокомплексні сполуки, що містять координаційний вузол $M[S,S]_2$ майже втричі ефективніші за сполук з координаційним вузлом $M[O,O]_2$.

Таблиця 4. Антиокиснювальна ефективність присадок у складі базового пластичного мастила на основі естерів пентаеритриту за температури 180 °С і початковій концентрації $ML_2 - 2,0\%$ (мас.) [35, 55]

Ліганд L	Координаційний вузол	Період індукції τ , хв			
		CuL_2	CoL_2	NiL_2	CaL_2
(16)	$M[S,S]_2$	175	–	170	19
(3)	$M[O,N]_2$	83	60	52	–
(4)	$M[O,N]_2$	48	–	–	–
(5)	$M[O,N]_2$	35	–	–	–

Антиокиснювальна ефективність металокомплексів при однаковому координаційному вузлі залежить та-

кож від просторової будови ліганду (табл.4).

З метою вивчення впливу природи координаційного вузла металокомплексів в об'ємних лігандах на гомогенний катализ радикальних реакцій нами досліджено катализ обриву ланцюгів окиснення первинних амінів фталоціанінвмісним дендримером кобальту та його низькомолекулярним аналогом [93].

Встановлено, що дендримерний фталоціаніновий комплекс кобальту і його низькомолекулярний аналог інгібують окиснення аліфатичних амінів (рис. 2, табл. 5).

Знайдено, що реакційна здатність пероксильних радикалів циклогексиламіну істотно залежить від стеричних ефектів об'ємного ліганду (табл. 5) [93].

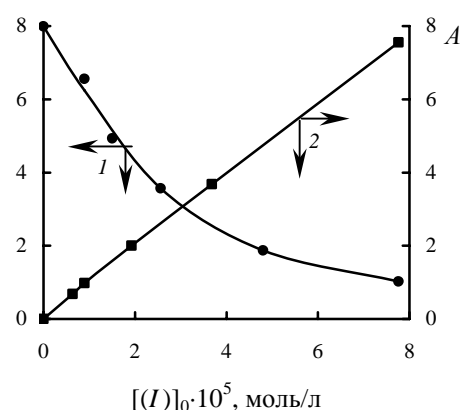


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення циклогексиламіну (I) і параметра A від початкової концентрації фталоціанінвмісного дендримерного комплексу кобальту (2) за температури 75 °С і $W_i=8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Таблиця 5. Залежність реакційної здатності пероксильних радикалів цикло- $C_6H_{11}(OO\cdot)NH_2$ від координаційного вузла комплексів кобальту загальної формули CoL_n (за температури 75 °С)

Ліганд	Координаційний вузол	k
Дендример [93]	$M[N,N]_2$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$
Фталоціанін [93]	$M[N,N]_2$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^6$
Сульфолан-3- <i>it</i> -ацетат [13]	$M[O,O]_2$	$(6,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$
Сульфолан-3- <i>il</i> -дитіокарбамат [14]	$M[S,S]_2$	$(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^6$
Сульфолан-3- <i>it</i> -аміноацетат [15]	$M[N,O]_2$	$(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^6$

Отже, згідно з даними табл. 4 і 5, на антиокиснювальну ефективність металокомплексів впливають як природа координаційного вузла, так і стеричні ефекти лігандів.

Стеричні властивості лігандного оточення. Авторами [49, 51] проведено дослідження залежності антиокиснювальної ефективності металокомплексів (16–20)

від стеричних властивостей замісників R у лігандах. Характерною особливістю їх будови є те, що вони мають близькі полярні характеристики замісників R , але суттєво відрізняються за об'ємом (табл. 6).

Таблиця 6. Залежність антиокиснювальної ефективності металокомплексів (16–19) від стереохімії замісників R лігандів у складі оливи ВІ-2 (концентрація присадок – $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Показник	Замісник R у $[(RO)_2P(S)S]_2Ni$			
	<i>ізо</i> - C_3H_7	<i>цикло</i> - C_6H_{11}	<i>н</i> - C_4H_9	<i>трет</i> - C_4H_9
Період гальмування τ , хв (140 °С)	69 ± 4	43 ± 3	50 ± 2	29 ± 3
Стерична константа, V_R [94]	0,68	0,87	1,02	1,24

Отже, антиокиснювальна ефективність присадок (16–19) зростає у такому ряду замісників R координуваних лігандів: *ізо*- C_3H_7 > *н*- C_4H_9 > *цикло*- C_6H_{11} > *трет*- C_4H_9 , який збігається з рядом зменшення просторового екранування замісниками R у координованому ліганді центрального атома, що характеризується стеричними константами Чартона V_R .

Електронна природа замісників у координуваних лігандах. Вплив на антиокиснювальну ефективність металокомплексів ML_n електронної природи замісників у координуваних лігандах, спряжено зв'язаних з координаційним вузлом, проведено на прикладі азометинів загальної формули $[2-(4-R-C_6H_4N=CH)C_6H_4O]_2Cu$ (табл. 7) [31].

Таблиця 7. Залежність реакційної здатності пероксидних радикалів *цикло*- $C_6H_{11}(OO)NH_2$ з металокомплексами загальної формули $[2-(4-R-C_6H_4N=CH)C_6H_4O]_2Cu$ від природи замісника R і полярографічного потенціалу відновлення металокомплексу ($E_{1/2}$) за температури 75 °С

Замісник R	NO_2	H	OH	OCH_3	CH_3	<i>трет</i> - C_4H_9
k_1 , л/(моль·с)	$2,8 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$	$9,0 \cdot 10^7$	$8,0 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^7$
$E_{1/2}$ (піридин), В	-0,04	-0,08	-0,12	-0,20	-0,24	-0,25

Величини k_1 збільшуються відповідно до посилення електронно-акцепторних властивостей замісників R у ліганді, сполучених з центральним атомом. Наприклад, заміна замісника R з *трет*- C_4H_9 в імінокомпоненті досліджуваного комплексу на більш електронно-акцепторний замісник NO_2 призводить до збільшення k_1 у 4 рази.

Антиокиснювальні властивості металокомплексних сполук залежать також від будови α -пероксильного радикала та концентрації металокомплексу в мастилі.

Вплив будови пероксильного радикала. Нами вперше досліджено реакційну здатність α -оксипероксиль-

них радикалів загальної формули: $RCH(OO\cdot)OH$, де R : *н*- C_3H_7 (I), C_6H_{13} (II), C_5H_{11} (III), $(CH_3)_3CCH_2$ (IV) із сульфолан-3-*іл*-ацетатом купруму [29] (табл. 8) та $C_6H_5CH(OO\cdot)R$ (R : H, CH_3 , *ізо*- C_3H_7 , *н*- C_4H_9 , *трет*- C_4H_9) з комплексом ніколу (NiL_2) [51, 52].

Таблиця 8. Параметри реакційної здатності α -оксипероксильних радикалів $RCH(COO\cdot)OH$ з комплексом купруму (2) за температури 75 °С (концентрація спирту в *о*-дихлорбензолі – 80 % (об.))

Замісник у $RCH(COO\cdot)OH$	$k_t \cdot 10^6$, л/(моль·с)	$k \cdot 10^6$, л/(моль·с)	V_R [3]
<i>н</i> - C_3H_7	2,2 ± 0,3	18,1 ± 0,3	0,68
<i>н</i> - C_6H_{13}	2,0 ± 0,2	4,3 ± 0,1	0,73
<i>н</i> - C_5H_{11}	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,00
$(CH_3)_3CCH_2$	0,8 ± 0,2	0,3 ± 0,1	1,34

Характерною рисою хімічної будови досліджуваних пероксильних радикалів є те, що електронні властивості замісників R (полярні, резонансні), крім $R = H$, є близькими, тоді як за об'ємом вони значно відрізняються [94].

За реакційною здатністю досліджувані пероксильні радикали з комплексом купруму розміщуються в такому ряду: I > II > III > IV, який збігається з рядом зменшення просторового екранування замісників R у пероксильному радикалі, який характеризується стеричними константами Чартона V_R [94].

Таблиця 9. Антиокиснювальна ефективність комплексів купруму у складі базової оливи та мастила СЕДА на основі естерів пентаеритриту, монокарбонових кислот фракції C_5 – C_9 за температури 180 °С

Сполука	Базова олива		Мастило	
	Концентрація присадки, % (мас.)	τ , хв	Концентрація присадки, % (мас.)	τ , хв
–	0	4 ± 1	0	9 ± 2
Іонол	0,5	18 ± 2	0,5	60 ± 3
ДАТ	0,5	43 ± 2	0,5	100 ± 4
(2)	0,1	16 ± 1	–	–
(2)	0,2	33 ± 2	0,2	30 ± 2
(2)	0,5	76 ± 3	0,5	72 ± 2
(2)	1,0	134 ± 4	2,0	260 ± 4
(8)	0,1	65 ± 1	–	–
(8)	0,2	80 ± 3	0,2	66 ± 2
(8)	0,5	168 ± 3	0,5	114 ± 3
(8)	1,0	190 ± 4	1,0	201 ± 4

Відомо, що акту взаємодії пероксильного радикала з комплексами перехідних металів передують стадія їх комплексоутворення біля центрального атома [18]. У межах цих уявлень даний ряд реакційної здатності пероксильних радикалів з комплексом купруму пов'язаний, певне, із зменшенням здатності до координації досліджуваних пероксильних радикалів (I)–(IV) біля

атома купруму комплексу CuL_2 завдяки зменшенню просторового екранування замісниками реакційного центру – пероксильної групи.

Вплив концентрації металокомплексу. Залежність антиокиснювальної ефективності сульфоланвмісних металокомплексів від їх концентрації розглянуто у роботах [30, 44]. Встановлено, що характерною особливістю інгібованого окиснення мастильних матеріалів є збільшення періоду індукції пропорційно концентраціям комплексів металів (табл. 9).

Аналіз проведених досліджень свідчить про те, що сульфоланвмісні комплекси металів можуть бути застосовані для розробки нових інгібіторів радикально-ланцюгового окиснення органічних сполук – важливого напрямку багатьох галузей сучасної нафтохімічної, нафтопереробної, біохімічної та хімічної промисловості.

Література

- Оганян Г., *Економіка України*, 1999, (11), 56–58.
- Ковтун Г.А., Беренблом А.С., Моисеев И.И., *Металлодержавице антиоксиданти к нефтепродуктам*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
- Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
- Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Кислоты Льюиса – стабилизаторы окисления органических соединений*, Киев, ИБОНХ НАН Украины, 1994.
- Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления*, Киев, ИБОНХ АН Украины, 1994.
- Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
- Ищук Ю.Л., *Технология пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1986.
- Главати О.Л., Бурлака Г.Г., Тараторин Ю.Т. и др., *Топлива и смазочные материалы для транспортных средств, Справочник*, Київ, Донеччина, 1997.
- Матвеевский Р.М., Лахши В.Л., Буяновский И.А. и др., *Смазочные материалы. Антифрикционные и противоизносные свойства, методы испытаний, Справочник*, Москва, Машиностроение, 1989.
- Чертков Я.Б., Виппер А.Б., *Каталіз и нефтехімія*, 1995, (1), 12–15.
- Суховерх В.В., *Там же*, 2000, (7), 55–62.
- Бовыкин Б.А., Карцев В.Г., Омельченко А.М. и др., *Бионеорганическая химия защиты растений*, Днепрпетровск, 1991.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Металокомплекс: фармакологічні властивості*, Київ, ИБОНХ НАН Украины, 1999.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Металокомплексні сполуки – диригенти фотосинтезу*, Київ, ИБОНХ НАН Украины, 1997.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. та ін., *Металоамісні лікарські препарати*, Київ, ИБОНХ НАН Украины, 2000.
- Ковтун Г.О., *Нефтехімія*, 1991, (31), 246–253.
- Бушкова Е.С., Гарановский А.Д., *Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки*, 1991, (1), 69–81.
- Ковтун Г.А., *Теорет. и эксперим. химия*, 1993, (1), 3–18.
- Суховерх В.В., *Вісн. Терноп. пед. ун-ту*, 1997, 24–29.
- Суховерх В.В., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя*, Ніжин, 1997, 126–134.
- Суховерх В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О., *Каталіз и нефтехімія*, 2000, (5–6), 81–87.
- Суховерх В.В., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя*, Ніжин, 1998, 85–100.
- Ковтун Г.О., Суховерх В.В., *Укр. хім. журн.*, 2000, (9), 36–42.
- Бушкова Е.Е., Гарновский А.Д., *Безызносность*, Ростов-на-Дону, 1990, 151–165.
- Behr A., *Fett Wiss. Technol.*, 1990, **92** (10), 375–388.
- Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Координационная химия*, 1983, **9** (9), 1284.
- Сенченко Г.Г., Суховерх В.В., Лысенко Д.Л., Ковтун Г.А., *Кинетика радикальных жидкофазных реакций, Тез. докл. Всесоюз. конф.*, Ярославль, 1990, 144.
- Сенченко Г.Г., Суховерх В.В., Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., *Тез. докл. VII Нефтехим. симпоз.*, Киев, 1990, 270.
- Ковтун Г.А., Сенченко Г.Г., Суховерх В.В., Лысенко Д.Л., *Докл. АН УССР, Сер. Б*, 1990, (10), 48–49.
- Сенченко Г.Г., Суховерх В.В., Ковтун Г.А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1991, **41**, 51–53.
- Ковтун Г.А., Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Лысенко Д.Л., *Там же*, 1994, **46**, 39–43.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.А., *Там же*, 1994, **46**, 43–46.
- Суховерх В.В., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя*, 1997, (1), 115–120.
- Сенченко Г.Г., *Дис...канд. хім. наук*, ИБОНХ НАН Украины, Київ, 1993.
- Суховерх В.В., Ковтун Г.А., Швидко Е.В. и др., *Каталіз и нефтехімія*, 1997, (3), 24–25.
- Суховерх В.В., Швидко О.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1998, (5), 146–149.
- Суховерх В.В., Швидко О.В., Ковтун Г.О., *Укр. хім. журн.*, 1999, **8** (65), 113–116.
- Суховерх В.В., Швидко О.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1999, (2), 153–156.
- Суховерх В.В., Швидко Е.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.А., *Там же*, 2000, (1), 197–199.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *XVI*

Укр. конф. по орган. хімії, Тернопіль, 1992, 232.

41. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.О., *Доп. АН України*, 1992, (8), 139–142.

42. Сенченко С.Г., Ліванська Г.М., Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Плужников В.О., Ковтун Г.О., *Тез. доп. XVII Укр. конф. з орган. хімії*, Харків, 1995, 405.

43. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., *Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья*, Тез. докл. Всесоюз. конф., Харьков, 1991, 67.

44. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, (43), 60–62.

45. Суховерхов В.В., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1997, (10), 160–162.

46. Суховерхов В.В., Ковтун Г.О., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., *Катализ и нефтехимия*, Київ, 1997, (3), 20–23.

47. Суховерхов В.В., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1998, (1), 183–185.

48. Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Суховерхов В.В., Кратко Г.А., *Синтез, технология и применение*, Тез. докл. V конф., Дрогобыч, 1992, 52–53.

49. Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Кратко Г.А., Суховерхов В.В., *Докл. АН УССР*, 1991, (4), 105–107.

50. Суховерхов В.В., Кратко Г.А., Ковтун Г.А., *Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья*, Тез. докл. Всесоюз. конф., Харьков, 1991, 68.

51. Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Кратко Г.А., Суховерхов В.В., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, **43**, 39–41.

52. Кратко Г.А., Суховерхов В.В., Жуковская Г.Б., Ковтун Г.А., *Доп. АН України*, 1992, (11), 140–143.

53. Ковтун Г.А., Кратко Г.А., Суховерхов В.В., Жуковская Г.Б., *Теорет. и эксперим. химия*, 1992, **28** (3), 236–238.

54. Кратко Г.А., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., *Тез. докл. IX Междунар. симп. по химии фосфатов*, С-Петербург, 1993, 53.

55. Суховерхов В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О., Сенченко Г.Г., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 80–81.

56. Москаленко О.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2000.

57. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии гетероцикл. соединений*, Черноголовка, 1991, 122.

58. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Пилявский В.С. и др., *Доп. НАН України*, 1995, (4), 88–90.

59. Безменова Т.Э., *Химия тиолен-1,1-диоксида*, Киев, Наук. думка, 1981.

60. Сахаров А.М., Скибида И.П., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1995, (10), 1952–1958.

61. Украинцев В.Б., Потехин В.В., *Журн. общ. химии*, 1995, **65** (6), 894–897.

62. Pei Li, Howatrd A., *J. Mol. Catal*, 1992, **72** (2),

143–152.

63. Keji M., Yoshiki S., *Chem. Lett*, 1991, (5), 813–816.

64. Cabrera Q., Perez A., Xochitemol A. et al; *Afinidad*, 1991, **48** (431), 55–58.

65. Martinez de la Cuesta Pedro J., *Rus Martinez Eloisa, Carrilo Antonio Socias*, *Afinidad*, 1991, **48** (431), 32–34.

66. Hata Hitoshi, Idemitsu Kosan Co. Ltd., *Pat.* 5133886 USA, Заявл. 21.08.90.

67. Присятнюк А.И., Багрицкий В.В., Харитонов В.В., Маргашук О.В., *Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексн. соедин.*, Минск, 1990, 1, 58.

68. Ковтун Г.А., Кузьменко А.И., Лысенко Д.Л., *Докл. АН УССР*, 1991, (5), 123–126.

69. Мазалецкий А.Б., Виноградова В.Г., *Научно-технический прогресс в химмотологии топлив и смазочных материалов*, Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., Днепропетровск, 1990.

70. Виппер А.Б., Ершова А.И., Балан Г.М., Бауман В.Н., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1994, (12), 25–28.

71. Minami Ichiro, Matsumoto Keisuke, Okabe Heihachiro, *J. Jap. Petrol. Inst.*, 1995, **38** (1), 19–24.

72. Ковтун Г.А., *Тез. докл. VII нефтехим. симп.*, Киев, 1990, 17.

73. Титова Ю.В., Венедиктов Е.А., Липатов Н.Г., Туликова Е.Ю., *Тез. докл. I Междунар. конф. по биокоординационной химии*, Иваново, 1994, 147.

74. Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П., *Тез. докл. VII нефтехим. симп.*, Киев, 1990, 267.

75. Ковтун Г.А., *Долговечность трущихся деталей машин*, 1990, (5), 122–135.

76. Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Сапин П.И., Паренаго О.П., *Кинетика и катализ*, 1990, **31** (5), 1246–1250.

77. Vakas A., Espenson J.H., *Mors. Chem.*, 1995, **34**, (7), 1730–1735.

78. Parshal G.W., *Review I. Molek. Catalysis*, 1978, (4), 243.

79. Эмануэль Н.М., *Нефтехимия*, 1982, **12** (4), 435.

80. Александров А.Л., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1969, (8), 1652.

81. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Хим. пром-сть*, 1983, (2), 71.

82. Моисеев И.И., Ковтун Г.А., *Химическая связь и строение молекулы*, Москва, Наука, 1984.

83. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Координационная химия*, 1983, **9** (9), 1155.

84. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1973, (11), 2611.

85. Могилевич М.М., Плисс Е.М. *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*, Москва, Химия, 1990.

86. А.с. СССР N 533605, 1976, Открытия, пром. образцы, товарные знаки, 1976, № 24.

87. Денисов Е.Т., *Успехи химии*, 1971, **40** (1), 43.

88. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1964.

89. Ковтун Г.А., Беренблом А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1981, (7), 1495.

90. Ковтун Г.А., *Долговечность трущихся деталей машин*, Москва, Машиностроение, 1990.

91. Бурлакова Е.Б., Алексеенко А.В., Мочкина Е.М. и др., *Биоантиоксиданты в лучевом поражении и зло-*

качественном росте, Москва, Наука, 1975.

92. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., *Современная неорганическая химия*, Часть 2, Москва, Мир, 1969.

93. Ковтун Г.О., Суховеев В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 21–23.

94. Charton M., *J. Amer. Soc.*, 1975, **97** (6), 1552–1556.

Надійшла до редакції 4 травня 2001 р.

Металлокомплексные соединения на основе производных сульфолена-3: антиокислительная эффективность

В.В. Суховеев^а, Г.А. Ковтун^б

^а*Нежинский государственный педагогический университет им. Николая Гоголя, Украина, 16602 Нежин, ул. Крапивянского, 2; факс: (04631) 2–23–27;*

^б*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Обобщены исследования антиокислительной эффективности сульфолансодержащих металлокомплексов. Сделаны выводы относительно характера влияния на антиокислительное действие природы центрального атома *M*, координационного узла, стерических свойств заместителей в составе ацидोलиганда, электронной природы заместителей в координированных лигандах и концентрации металлокомплекса.

Metalcomplexes on the basis of sulfolene-3 derivatives: antioxidative ability

V.V. Sukhoveev^a, G.A. Kovtun^b

^а*Gogol State Pedagogical University of Nizhyn,*

2, Krapiujanskii Str., Nizhin, Chernigiv Region, Ukraine 16602; Fax: (04631) 2–23–27;

^б*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The results of investigation of antioxidative ability of sulpholane containing metall complexes have been generalized. Conclusions have been made on the nature of the central atom *M*, coordinative knot, steric properties of substituents of acydoligand, electronic properties of substituents in coordinative ligands and concentration of the metalcomplexes on their antioxidative action.