

Біс(N-фенілантранілати) неперехідних металів – антиокиснювальні присадки до органічних сполук

О.В. Суховєєв¹, Г.О. Ковтун¹, В.В. Суховєєв²

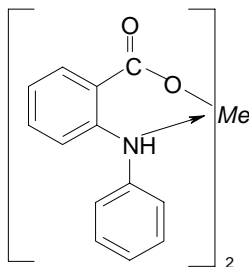
¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

²Ніжинський державний університет ім. Миколи Гоголя,
Україна, 16602, м. Ніжин, вул. Кропив'янського, 2, тел.: 8 (04631) 2-23-27

Виявлено, що біс(N-фенілантранілати) металів MeL_2 ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$) обривають ланцюги окиснення органічних сполук (етилбензолу, ізопропілбензолу, *n*-декану) та їх технічних сумішей (мастильні базові оливи на основі алкілбензенів МАС 14Н, I-12А за реакцією пероксидних радикалів з координуваними >NH- і >N- групами лігандів. Під час окиснення етилбензену (90 °С) виміряно константи швидкості реакції ($C_6H_5CH(OO)CH_3 + MeL_2$): ($3,8 \pm 0,2$)·10⁴ (Ba), ($2,8 \pm 0,3$)·10⁴ (Ca), ($1,2 \pm 1$)·10⁴ (Sr), ($0,8 \pm 0,1$)·10⁴ л/(моль·с) (Mg).

Комплекси перехідних металів з ароматичними амінами – відомі антиокиснювальні присадки до нафтопродуктів [1, 2]. Раніше ми також досліджували антиокиснювальні [3–7], протизношувальні [8, 9] і протирадіаційні [10] властивості металокомплексних сполук на основі гетероциклічних амінокислот. Однак присадки на основі комплексів неперехідних металів з ароматичними амінокислотами практично не досліджено [1].

Ми показали, що біс(N-фенілантранілати) металів формули:



де $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$ є інгібіторами радикально-ланцюгового окиснення органічних сполук.

Матеріали і методи досліджень

Комплекси MeL_2 синтезували у водних або спиртових розчинах NaL і відповідних хлоридів металів $MeCl_2$ (мольне співвідношення 1:2) за кімнатної температури за загальною методикою [2]. Сухі осаді перекристалізували в етаноло-бензолній суміші (1:1). Елементний аналіз (C, H, N, Me) та ІЧ-спектри отриманих речовин відповідали формулі MeL_2 . Методика кінетичних вимірів і обробка експериментальних даних наведена у праці [1]. Етилбензол (RH), ізопропілбензен, *n*-декан та мастильні базові оливи на основі алкілбензолів МАС 14Н та I-12А очищали від можливих домішок антиоксидантів дворазовим пропусканням крізь колонку з активованим вугіллям у середовищі аргону з наступною дистиляцією у вакуумі [1]. Як інертний до

окиснення розчинник використали хлорбензол (ч.д.а.), очищений аналогічно. В ролі ініціатора термічного окиснення використано азоізобутиронітрил, перекристалізований з етанолу. Гідроперокси, що утворюються під час окиснення органічних субстратів, аналізували методом йодометрії [1]. Константу швидкості ініціювання ланцюгів окиснення азоізобутиронітрилом k_i розраховували згідно з даними праці [11].

Результати досліджень та їх обговорення

Комплекси MeL_2 спричинюють гальмування авто-та ініційованого окиснення широкого кола індивідуальних органічних сполук (етилбензолу, ізопропілбензолу, *n*-декану) (рис. 1) та їх технічних сумішей (мастильні базові оливи на основі алкілбензолів МАС 14Н і I-12А) (рис. 2). Детальніші кінетичні дослідження було проведено на прикладі інгібованого окиснення RH.

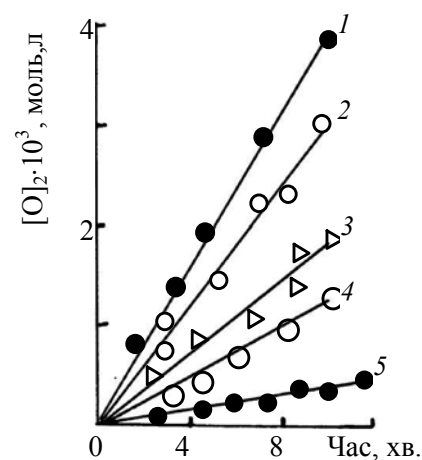


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню RH при 90 °С і $W_i = 2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с): 1 – $[MeL_2]_0 = 0$; 2 – $[LH]_0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$; 3 – $[BaL_2]_0 = 6,1 \cdot 10^{-5}$; 4 – $[MgL_2]_0 = 3,5 \cdot 10^{-4}$; 5 – $[CaL_2]_0 = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

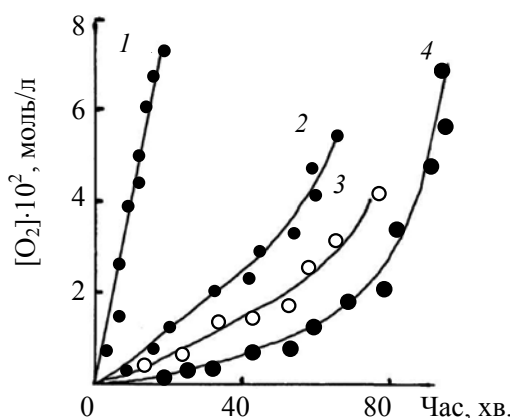


Рис. 2. Кінетика поглинання кисню (режим автоокиснення) базовою оливою МАС 14Н (фракція алкілбензолів) при 160 °С за відсутності інгібіторів окиснення (1) та за наявності масової частки *bis*(О,О-діалкілдитіофосфату) цинку 0,5 % (промислова присадка ДФ-11) (2), 2,6-дитребутил-4-метил-фенолу (3) та комплексу [CaL₂] (4)

Виявилось, що початкова швидкість окиснення RH в розчинах MeL₂ (90 °С) за парціального тиску кисню 0,02–0,1 МПа можна описати кінетичним рівнянням (рис. 3, 4)

$$W = \text{const} [O_2]^0 [RH] W_i / [MeL_2]_0 \quad (1)$$

Виконання рівняння (1) є характерним кінетичним тестом, який вказує на те, що обрив ланцюгів окиснення RH відбувається за участі двох реагентів – пероксидних радикалів ROO· і комплексів MeL₂ [1].

Брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH $f = \tau W_i / [CaL_2(BaL_2)]_0 = 1,7 \pm 0,3$, де τ – період індукції на кінетичній кривій поглинання кисню; W_i – швидкість генерування пероксидних радикалів за термічного розкладу ініціатора. Отже, досліджувані комплекси беруть одноразову участь в обриві ланцюгів окиснення, взаємодіючи з двома пероксидними радикалами ($f \approx 2$).

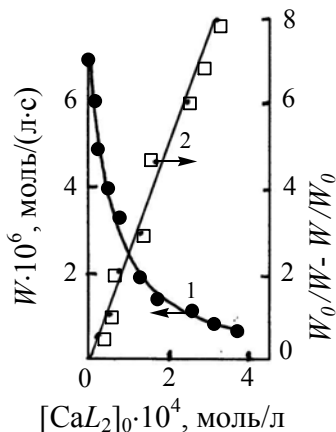


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення RH (1) та параметру $W/W_0 - W_0/W$ (2) від початкової концентрації комплексу CaL₂ при 90 °С і $W_i = 2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

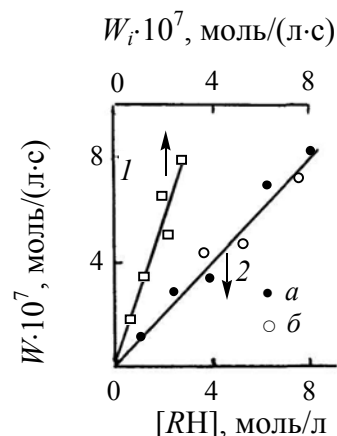
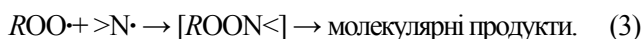


Рис. 4. Залежність швидкості окиснення RH від швидкості ініціювання вільних радикалів (1) ($[CaL_2]_0 = 3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), від початкової концентрації RH (2) (розчинник – хлорбензол) при $P_{O_2} = 0,2$ (а) і 0,1 МПа (б), $W_i = 2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), $[CaL_2]_0 = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Реакційним центром у молекулі MeL₂ є NH-група ліганду L:



Експериментальним доказом саме такого спрямування реакції (2) є пряме виявлення методом електронного парамагнітного резонансу короткоживучих N-центрованих радикалів (окиснення RH за наявності MgL₂ чи CaL₂ проводили в термостатованому реакторі, розміщеному в резонаторі приладу ЕХ-2542 при 50 °С) і накопичення гідропероксиду. Відповідно до літературних даних [1], амінільний радикал здатний далі швидко взаємодіяти з іншим пероксидним радикалом, даючи неактивні в продовженні ланцюгів окиснення продукти:



Реакції (2) і (3) в сукупності з механізмом неінгібованого окиснення RH [2] дають можливість отримати рівняння

$$W/W_0 - W_0/W = 2 k_2 [MeL_2]_0 / (W_i k_i)^{1/2} \quad (4)$$

де $W = W_0$ при $[MeL_2]_0 = 0$, $k_i = 1,7 \cdot 10^7$ л/(моль·с) – константа швидкості обриву ланцюгів окиснення при взаємодії двох пероксидних радикалів [3], k_2 – константа швидкості реакції (2).

Із залежності параметра $W/W_0 - W_0/W$ від $[MeL_2]_0$ (рис. 3) отримано величини k_2 для досліджуваних комплексів MeL₂ (табл.1). Нижче наведено константи швидкості взаємодії етилбензилпероксидних радикалів з *bis*(N-фенілантранілатами) металів MeL₂ при 90 °С:

Me в MeL ₂	Ba	Ca	Sr	Mg
$k_2 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	3,8 ± 0,2	2,8 ± 0,3	1,2 ± 0,1	0,8 ± 0,1

Для вільного ліганду LH і промислового антиоксиданта органічних матеріалів – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-

метилфенолу отримано $k_2 = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$, $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (90 °С) відповідно.

Отже, отримані результати засвідчують нову можливість пошуку металокомплексних антиокиснювальних присадок до органічних матеріалів серед комплексів неперехідних металів на основі доступної N-фенілантранілової кислоти та її похідних.

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

2. Суховеев В.В., Ковтун Г.О., *Каталіз и нефтехимия*, К., 2001, (8), 1–9.

3. Суховеев В.В., Ковтун Г.А., Швыдко Е.В., Пустарнакова Г.Ф., Сенченко С.Г., *Там же*, К., 1997, (3), 24–25.

4. Суховеев В.В., Швыдко О.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1998, (5), 146–149.

5. Суховеев В.В., Швыдко О.В., Ковтун Г.О., *Укр. хім. журн.*, 1999, **8**(65), 113–116.

6. Суховеев В.В., Швыдко О.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1999, (2), 153–156.

7. Суховеев В.В., Швыдко Е.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.О., *Там же*, 2000, (11) 196–199.

8. Суховеев В.В., Ковтун Г.О., Швыдко О.В., Циганков С.А., *Там же*, 2000, (12), 25–27.

9. Швыдко О.В., Циганков С.А., Ковтун Г.О., *Каталіз и нефтехимия*, 2000 (5-6), 28–30.

10. Суховеев В.В., Ковтун Г.А., Швыдко Е.В., Пустарнакова Г.Ф., *Там же*, 1997, (3), 26–27.

11. Денисов Е.Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.

Надійшла до редакції 23.03.2007р.

Бис(N-фенілантранілаты) непереходных металлов — антиокислительные присадки к органическим соединениям

А.В. Суховеев¹, Г.А. Ковтун¹, В.В. Суховеев²

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

²Нежинский государственный университет им. Николая Гоголя, Украина, 16602 Нежин, ул. Крапивянского, 2, тел: 8 (04631) 2-23-27

Обнаружено, что бис(N-фенілантранілаты) металлов MeL_2 ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$) обрывают цепи окисления органических соединений (этилбензола, изопропилбензола, n-декана) и их технических смесей (смазочные базовые масла на основе алкилбензолов MAC 14H, И-12A по реакции пероксидных радикалов с координированными >NH- и >N- группами лигандов. При окислении этилбензола (90 °С) измерены константы скорости реакции ($C_6H_5CH(OO)CH_3 + MeL_2$): $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$ (Ba), $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ (Ca), $(1,2 \pm 1) \cdot 10^4$ (Sr), $(0,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (Mg).

Bis(N-phenylanthranilates) of intransitive metals — antioxidizing additives to organic compounds

O.V. Sukhoveev¹, G.O. Kovtun¹, V.V. Sukhoveev²

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

²Nikolay Gogol University, 16602, Kropyvnyansky Str., 2, Nizhyn, Chernigiv Region, Ukraine, Tel: 8 (04631) 2-23-27.

It has been revealed, that bis(N-phenylanthranilates) of metals MeL_2 ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$) terminate chains of oxidation of organic compounds (ethylbenzene, isopropylbenzene, n-decane) and their technical mixtures (lubricant base oils on a basis of alkylbenzene MAC 14H, И-12A by reaction of peroxide radicals with coordinated >NH- and >N-groups of ligands. While ethylbenzene oxidation (90 °С) constants of reaction rate have been measured ($C_6H_5CH(OO)CH_3 + MeL_2$): $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$ (Ba), $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ (Ca), $(1,2 \pm 1) \cdot 10^4$ (Sr), $(0,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$ l/(mol·s) (Mg).