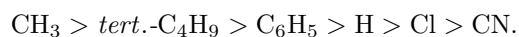


О. В. Суховєєв, член-кореспондент НАН України Г. О. Ковтун,  
В. В. Суховєєв

## Реакційна здатність пероксильних радикалів із заміщеними біс(N-фенілантранілатами) кальцію

*The interaction rate constants of peroxide radicals of  $ROO\cdot$  ( $R = C_6H_5CH(CH_3)$ ,  $C_6H_5(CH_3)_2C$ , H) with the NH-bond of complex  $CaL_2: [2-(4-X-C_6H_4NH)C_6H_4COO]_2Ca$  ( $X = H, CH_3, tert.-C_4H_9, C_6H_5, Cl, CN$ ) ( $k_1, l/mol \cdot s$ ) are measured at  $70-90^\circ C$ . It is shown that the values of  $k_1$  do not depend on the structure of a substituent R in the radical  $ROO\cdot$  and are determined by the electronic distribution of an NH-bond. The reaction rate constants of radicals of  $C_6H_5CH(CH_3)$  with  $CaL_2$  grew in the line of increasing the electron-donor characteristics of substituents X:*

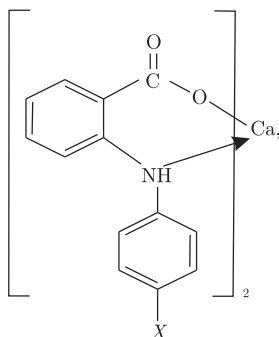


*The obtained coefficient of linear correlation  $\rho = -1.5$  of  $\lg k_1$  and the  $\sigma^+$  constants of substituents X in  $CaL_2$  corresponds to the realization of a polar transient state of the reactions under study.*

Біс(N-фенілантранілати) неперехідних металів здатні інгібувати радикально-ланцюгове окиснення органічних сполук [1, 2]. Лімітувальна стадія в механізмі цих перетворень — відрив атома водню координованого NH-зв'язку ліганду пероксильним радикалом ( $ROO\cdot$ ) з утворенням N-центрованого радикала ( $>N\cdot$ ) та гідропероксиду ( $ROOH$ ) [1]:



У даній роботі вперше досліджено реакційну здатність пероксильних радикалів  $ROO\cdot$  із заміщеними біс(N-фенілантранілатами) кальцію:



де  $X = CH_3, tert.-C_4H_9, C_6H_5, H, Cl, CN$ .

Комплекси кальцію ( $CaL_2$ ) синтезували у водних розчинах NaL і хлориду  $CaCl_2$  (мольне співвідношення 1 : 2) при кімнатній температурі за загальною методикою [3]. Елементний аналіз (C, H, N) та ІЧ-спектри бензольних розчинів отриманих сполук відповідали формулі  $CaL_2$ .

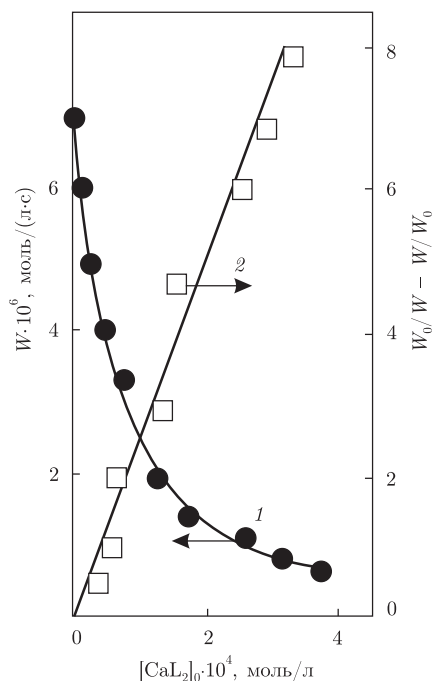


Рис. 1. Залежність швидкості окиснення етилбензолу (1) та параметра  $W/W_0 - W_0/W$  (2) від початкової концентрації комплексу  $\text{CaL}_2$  при  $90^\circ\text{C}$  та  $W_i = 2,8 \cdot 10^{-7}$  моль/(л · с)

Кінетичні дослідження проведені на прикладі інгібованого окиснення кумолу, етилбензолу та циклогексадієну-1,3. Носіями ланцюгів їх окиснення ( $75\text{--}90^\circ\text{C}$ ) є різні за будовою пероксильні радикали  $\text{ROO}\cdot$  ( $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , H) [4, 5].

Константи швидкості  $k_1$  обчислювали, згідно з рівнянням [4]:

$$k_1 = \left( \frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} \right) \cdot \frac{(W_i \cdot k_t)^{1/2}}{2[\text{CaL}_2]_0}, \quad (2)$$

де  $W$  і  $W_0$  — експериментально розраховані швидкості окиснення субстратів  $\text{RH}$  відповідно у присутності та відсутності  $\text{CaL}_2$  за методикою роботи [4];  $W_i$  — швидкість генерування вільних радикалів при термічному розпаді азоізобутиронітрилу [4];  $k_t$  — константа швидкості обриву ланцюгів окиснення  $\text{RH}$  при взаємодії двох пероксильних радикалів [5, 6].

Використовуючи рівняння (2) і залежність початкової швидкості окиснення  $W$  від концентрації  $\text{CaL}_2$  (рис. 1), було обчислено константи  $k_1$ . Залежності від природи замісника  $R$  у радикалі пероксильного  $\text{ROO}\cdot$  при  $75^\circ\text{C}$  мають такі значення:

H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ;

відповідно  $k_1$ , л/(моль · с):  $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ ,  $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$ ,  $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$ .

Константи швидкості ( $k_1$ ) взаємодії пероксильних радикалів  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}\cdot$  з NH-групою комплексів  $[2-(4-X-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ca}$  залежно від природи замісника  $X$  ( $k_1$ ) при  $90^\circ\text{C}$  та електронні константи  $\sigma^+$  замісників  $X$ :

$\text{CH}_3$ , *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , H, Cl, CN;

відповідно  $k_1$ , л/(моль · с):  $(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$ ,  $(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$ ,  $(4,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$ ,  $(2,8 \pm 1) \cdot 10^4$ ,  $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$ ,  $(0,27 \pm 0,02) \cdot 10^4$ ;

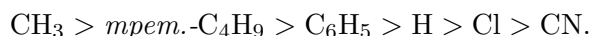
відповідно  $\sigma^+$  [7]:  $-0,256$ ,  $-0,275$ ,  $-0,085$ ,  $0$ ,  $0,035$ ,  $0,674$ .

Аналіз величин  $k_1$  дозволяє зробити такі висновки:

1. Для реакції пероксильних радикалів з NH-зв'язком комплексу кальцію ( $X = \text{H}$ ) величини констант ( $75^\circ\text{C}$ ) близькі за значеннями  $k_1 = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$  л/(моль · с). Отже, природа замісників  $R$  у пероксильному радикалі  $\text{ROO}\cdot$  істотно не впливає на його реакційну здатність з NH-зв'язком комплексу  $\text{CaL}_2$ . Причина цього полягає, очевидно, в тому, що електронні ефекти замісника  $R$  істотно не передаються через пероксильну групу радикала  $\text{ROO}\cdot$ . Про це, наприклад, свідчить відома міцність OH-зв'язку в гідропероксидах різної будови: тетралілу, *трет.*-бутилу, ізопропілбензилу і  $\text{H}_2\text{O}_2$ , які незалежно від будови замісників  $R$  у молекулі гідропероксиду  $\text{ROOH}$  становлять  $(89 \pm 1)$  ккал/моль [5].

Спостережувана незалежність  $k_1$  від будови пероксильного радикала дозволяє тестувати антиокисні присадки до практично важливих органічних матеріалів (мастила, палива, лікарські та парфумерні препарати тощо) на прикладі результатів дослідження модельних реакцій інгібованого окиснення індивідуальних вуглеводнів  $R\text{H}$ .

2. Константи швидкості  $k_1$  зростають зі збільшенням електронодонорної здатності замісників  $X$ , які спряжено-зв'язані з NH-зв'язком ліганду (див. вище,  $90^\circ\text{C}$ ):



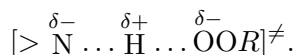
Так, при переході від замісника  $X = \text{CN}$  до  $X = \text{CH}_3$  значення  $k_1$  зростає в 25 разів.

Для значень  $k_1$  характерна кореляція з  $\sigma^+$ -константами Брауна замісників  $X$  [7] (лінійний коефіцієнт регресії  $\gamma = 0,98$ ), яка підпорядковується рівнянню Гаммета:

$$\lg k_1^X = \lg k_1^{\text{H}} - 1,5\sigma^+, \quad (3)$$

де  $k_1^X$  і  $k_1^{\text{H}}$  — відповідно константи швидкості реакції (1) для заміщеного і не заміщеного комплексу  $\text{CaL}_2$ .

Згідно з отриманою лінійною кореляцією (3), реакційна здатність NH-зв'язку визначається не будовою радикала  $\text{ROO}\cdot$ , а електронним розподілом NH-зв'язку. Високе абсолютне значення константи  $\rho = 1,5$  вказує на те, що в перехідному стані реакції (1) реалізується полярний перехідний стан [5, 6]:



Таким чином, отримані результати свідчать про нові можливості спрямованого пошуку інгібіторів окиснення органічних сполук серед комплексів неперехідних металів з N-фенілантраніловою кислотою та її похідними.

1. Суховеев О. В., Ковтун Г. О., Суховеев В. В. Біс(N-фенілантранілати) металів в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук // Доп. НАН України. – 2007. – № 10. – С. 138–141.
2. Суховеев О. В., Ковтун Г. О., Суховеев В. В. Каталіз обриву ланцюгів окиснення 1, 3-циклогексадієну біс(N-фенілантранілатами) неперехідних металів // Там само. – 2007. – № 11. – С. 139–143.
3. Суховеев В. В., Ковтун Г. О. Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: антиокиснювальна ефективність // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 8. – С. 1–9.
4. Ковтун Г. А., Моисеев И. И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. – Киев: Наук. думка, 1993. – 224 с.
5. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.
6. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. – Москва: Наука, 1971. – 712 с.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – Москва: Мир, 1976. – 542 с.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 06.03.2008