

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И НЕФТЕХИМИИ

На правах рукописи

КУЗЬМЕНКО Александр Иванович

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ - АНТИОКСИДАНТЫ
ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ

02.00.13 - нефтехимия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киев - 1993



№ 27.057

Работа выполнена в Институте биоорганической химии и нефтехимии АН Украины в отделе присадок к нефтепродуктам.

Научный руководитель: член-корр. АН Украины,
доктор химических наук
Г. А. Костун;

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Н. В. Павленко;
доктор химических наук,
Г. С. Шалова;

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
нефтеперерабатывающей промышленности
"НАСМА"

Защита состоится "23" апреля 1993 г. в "10" часов на заседании специализированного Совета Д 016.65.01 в Институте биоорганической химии и нефтехимии АН Украины (253094, г. Киев, ул. Мурманская, 1).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института биоорганической химии и нефтехимии.

Автореферат разослан "19" марта 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Д. Н. Федорин

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы наблюдается повышенный интерес к комплексам переходных металлов (ML_m) в связи с их важной ролью в каталитических превращениях многих органических и биоорганических процессов. Особый интерес представляет изучение функций комплексов ML_m в радикально-цепном окислении этих соединений молекулярным кислородом, занимающем ряд ключевых позиций в органическом и нефтехимическом синтезе.

Первые систематические исследования, выполненные в начале 50-х годов с целью выяснения роли комплексов ML_m в процессах окисления индивидуальных углеводородов, позволили установить, что ML_m обладают не только иницирующими, но и ингибирующими функциями. Эти работы были основой исследований ML_m в качестве ингибиторов окисления (антиоксидантов) органических и биорганических соединений, а также их смесей.

В 70-х годах было обнаружено уникальное явление многократного (каталитического) обрыва цепей окисления ряда органических соединений комплексами переходных металлов, ведущее к длительному торможению нежелательных окислительных процессов. Эти работы стимулировали поиск новых систем и условий реализации этого явления. Однако к началу постановки данной работы (1989 г.) отсутствовали систематические сведения об использовании ML_m для антиокислительной стабилизации диалкилсульфоксидов, которые находят широкое применение в нефтехимии, сельском хозяйстве, фармакологии, медицине и нуждаются в разработке фундаментальных и прикладных основ антиокислительной стабилизации.

Диссертационная работа проводилась в соответствии с тематическим планом научно-исследовательских работ ИВОНХ АН Украины на 1989-1992 г.г. (бюджетная тема 2.1.10.30, номер Гос.регистрации 01.0. 90089135).

Цель работы: исследование комплексов переходных металлов в качестве антиоксидантов диалкилсульфоксидов.

Задачи работы:

- исследовать кинетические закономерности, состав продуктов и обосновать механизм начальных стадий окисления молекулярным кислородом диалкилсульфоксидов;

- выявить реакции M_{in} со свободными радикалами, ответственные за обрыв цепей окисления;
- исследовать стехиометрию обрыва цепей, кинетические закономерности ингибированного окисления диалкилсульфоксидов и связь реакционной способности металлокомплексов и носителей цепей окисления с их строением;
- изучить области и условия применения эффективных металлокомплексных ингибиторов при антиокислительной стабилизации органических и биоорганических соединений.

Научная новизна. Кинетическими методами исследования при 85-105° С показано, что диалкилсульфоксиды общей формулы R_2SO ($R=CH_3, C_2H_5, \text{изо-C}_3H_7$) окисляются молекулярным кислородом на начальных стадиях (<1% мас.) по общему радикально-цепному механизму окисления органических и биоорганических соединений с квадратичным обрывом цепей. Впервые измерены константы скорости основных стадий инициированного окисления R_2SO : инициирования цепей при термическом распаде азобисциклогексанитриля, продолжения и обрыва цепей с участием α -сульфоксидпероксильных радикалов $>C(OO\cdot)S(O)R$.

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления R_2SO комплексами металлов I и VIII групп Периодической системы элементов с O- и N-хеллатообразующими ацидолигандами. Предложен механизм обрыва цепей окисления, включающий чередующиеся одноэлектронные окислительно-восстановительные реакции валентных форм центрального атома (M^n, M^{n+1}) с α -сульфоксидпероксильными радикалами $>C(OO\cdot)S(O)R$, которые возникают при окислении кислородом R_2SO и обладают наряду с окислительными и восстановительными свойствами. На основе анализа, измеренных методом инициированного окисления R_2SO констант скорости обрыва цепей, полученных для 32 комплексов переходных металлов, сделаны выводы о характере влияния природы центрального атома, координированного ацидолиганда в молекуле M_{in} , а также природы заместителей у реакционного центра α -сульфоксидпероксильного радикала на их реакционную способность в окисляющихся R_2SO . Впервые получены кинетические доказательства координации α -сульфоксидпероксильных радикалов комплексами меди (II), как промежуточной стадии катализа обрыва цепей окисления R_2SO .

Показано, что исследуемые комплексы металлов, наряду с катализом обрыва цепей окисления, участвуют в реакциях их инициирования.

Впервые найдены и исследованы условия реализации эффективного торможения окисления молекулярным кислородом базовых нефтепродуктов на минеральной (смазочное масло И-2) и синтетической основе (эфиры пентаэритрита и кислот фракции С₅-С₉), а также биоорганических систем (фосфолипиды плазмы крови, сфингомиелин, лецитин, растительные масла).

Практическое значение работы. Показано, что исследуемые комплексы переходных металлов и их бинарные композиции с диалкилсульфоксидами являются антиоксидантами базовых смазочных масел на минеральной и синтетической основе, а также антиоксидантами биорганических систем (фосфолипиды плазмы крови, лецитин, сфингомиелин, растительные масла).

Эффективная бинарная антиокислительная композиция на основе бис(салицилаль-4-метоксианилата) меди - диалкилсульфоксид используется при разработке смазочного масла на основе эфиров пентаэритрита и кислот фракций С₅-С₉ для условий трения гидрообъемных передач техники и при стабилизации технических растительных масел (подсолнечного, хлопкового).

Полученные результаты о связи реакционной способности исследуемых М₁ по отношению к α -сульфоксидпероксильным радикалам представляют практический интерес при синтезе и направленном подборе антиоксидантов на основе М₁ к нефтепродуктам и органическим соединениям.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: VII Нефтехимическом Симпозиуме (г. Киев, 1990 г.), Всесоюзной научно-технической конференции "Научно-технический прогресс в химотологии топлив и смазочных масел" (г. Днепропетровск, 1990 г.), IV Всесоюзной конференции "Биоантиоксиданты" (г. Москва, 1992 г.), ежегодных научных конференциях ИВОНХ АН Украины (1991-1993 г.г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 4 глав результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 172 страницах машинописного текста, иллюстрирована 39 рисунками и 16 таблицами. В приложении приведены акты испытаний, подтверждающие практическую значимость работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, цель работы и задачи, освещена ее научная новизна, практическая значимость, структура.

В литературном обзоре (глава 1) обсуждены известные сведения о: механизме радикально-цепного окисления органических и биоорганических соединений кислородом; кинетике и механизме реакций металлокомплексных ингибиторов окисления; физико-химических и биологических свойствах, реакционной способности и областях применения диакилсульфоксидов. На основании представленных данных обоснована цель работы и выбраны объекты исследования: диакилсульфоксиды R_2SO ($R=CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7$), комплексы переходных металлов, которые имеют различную природу центрального атома металла (Mn, Cu, Co, Ce, Fe, V) при одинаковом лигандном окружении ($C_{17}H_{35}C(O)O^-$); различную природу лиганда $[X-C(O)O]_2Cu$ ($X = H, CH_3, C_2H_5, \text{цикло-}C_6H_{11}, \text{трет-}C_4H_9CH_2, C_{17}H_{35}$) при одном и том же центральном атоме (меди); различную степень окисления центрального атома (никеля) при одном и том же тетраамамакроциклическом лиганде.

В методической части (глава 2) приведена характеристика экспериментальных методов исследования кинетики и механизма окисления диакилсульфоксидов, а также методики синтеза и очистки используемых реактивов. Приведена характеристика метода инициированного окисления, положенного в основу изучения кинетики и механизма процессов радикально-цепного окисления. Скорость окисления R_2SO измеряли волюмометрическим и хемилюминесцентным методами.

Скорость образования свободных радикалов при термическом распаде инициатора - азобисциклогексанитрила (И) - измеряли методом акцепторов свободных радикалов (акцептор - 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил; регистрация - методом ЭПР). Пероксиды окисленных R_2SO определяли методом иодометрии, сульфоны - методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний SO_2 - групп (1030 см^{-1}) на приборе UR-20.

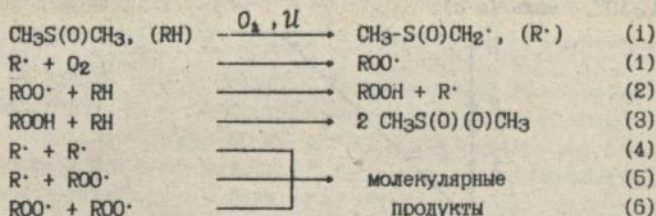
Электронные спектры поглощения комплексов $Ni(II)$ в диметилсульфоксиде сняты на приборе Spесord UV-VIS, ЭПР спектры диметилсульфоксидных растворов - на спектрометре Varian E9. Циклические вольтамперограммы измеряли на потенциометре ПИ-50-1.1, сопряженном с программатором ПР-8 и двухкоординатным самописцем КУ

Recorder A3.

Окисление фосфолипидов регистрировали на хемиллюминетре БХЛ-6, по площади светосуммы биохемиллюминесценции.

Нами показано (глава 3), что окисление диалкилсульфоксидов R_2SO ($R=CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7$) ускоряется инициаторами (пероксид дикумила, азобисциклогексанитрил) и тормозится ингибиторами радикальных процессов (ароматические амины, алкилфенолы), что указывает на цепной механизм процесса (рис. 1а). Скорость инициированного азобисциклогексанитрилом окисления R_2SO (W_0) в интервале температур $85-105^\circ C$ и глубине превращения $\ll 1,0\%$ мас., не зависит от парциального давления кислорода $P_{O_2} = 20,3-101,3 \text{ кПа}$ и определяется эмпирически найденным соотношением $W_0 = \text{const} [O_2]^0 [R_2SO] W_1^{1/2}$ (рис. 1б, в). Первичными молекулярными продуктами начальных стадий окисления R_2SO являются гидропероксиды и сульфоны.

Эти данные хорошо согласуются с общей схемой окисления органических соединений ($[ROO\cdot] \gg [R\cdot]$):



Согласно этой схеме, скорость окисления R_2SO описывается уравнением ($W_1 = k_1 [I]$):

$$W_0 = k_2 [R_2SO] [O_2]^0 / (W_1 k_5)^{1/2} \quad (7)$$

Константа скорости инициирования цепей окисления R_2SO при термическом распаде азобисциклогексанитрила ($k_1, \text{с}^{-1}$) не зависит от природы R_2SO и при $85-110^\circ C$ подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\text{Lg } k_1 = 15.4 - (140258 \pm 1675) / 4.75 \cdot T \quad (8)$$

Кинетическим методом тестового ингибитора (2,4,6-тритретбутилфенол) измерены величины k_5 (табл.1) и с учетом параметров $k_2/k_5^{1/2}$ рассчитаны парциальные константы k_2 (табл.1).

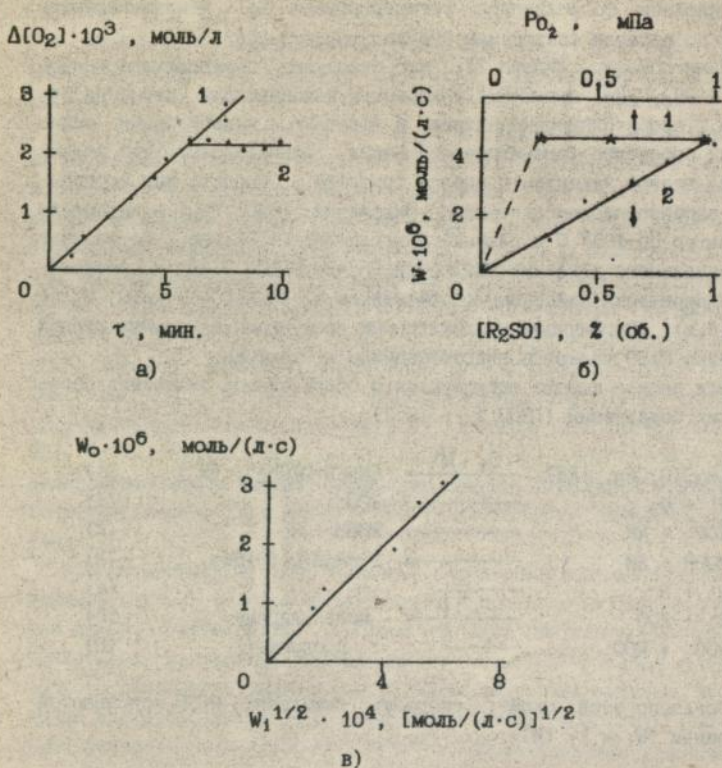


Рис.1. Кинетические зависимости окисления диалкилсульфоксидов:
 а - поглощение кислорода диэтилсульфоксидом в присутствии $5,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л аво-бис-циклогексанитрила (1) и в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л N-фенил- α -нафтиламина (2) при $90^\circ C$, $W_1 = 8,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с);
 б - зависимость скорости инициированного окисления диэтилсульфоксида от парциального давления кислорода (1), и от его концентрации в растворе о-дихлорбензола (2) при $90^\circ C$, $W_1 = 8,1 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с);
 в - зависимость скорости инициированного окисления диметилсульфоксида при $115^\circ C$ от скорости инициирования.

Таблица 1

Константы скорости продолжения (k_2) и обрыва (k_6) цепей окисления диалкилсульфоксидов R_2SO при $90^\circ C$

Заместитель R в R_2SO	CH_3	C_2H_5	изо- C_3H_7
k_2 , л/(моль·с)	1,3	3,0	9,0
k_6 , л/(моль·с)	$(7,8 \pm 0,9) \cdot 10^6$	$(6,4 \pm 0,7) \cdot 10^7$	$(9,0 \pm 0,9) \cdot 10^6$

Из данных табл.1 следует, что реакционная способность R_2SO по отношению к α -сульфонидпероксильным радикалам возрастает в ряду: $(CH_3)_2SO < (C_2H_5)_2SO < (изо-C_3H_7)_2SO$. Наблюдаемая реакционная способность α -CH-связей R_2SO выше, чем для окисляемых н. парафиновых углеводородов и близких по строению к R_2SO алифатических кетонов.

Из анализа схемы радикально-цепного окисления диалкилсульфоксидов - реакции (1-5) - следует, что для ингибирования окисления R_2SO необходимо использовать антиоксиданты, реагирующие со свободными радикалами. В качестве таких антиоксидантов нами исследованы комплексы переходных металлов, центральный атом которых способен к одноэлектронным превращениям со свободными радикалами. Обнаружено, что ML_n вызывают торможение иницированного окисления R_2SO (рис.2). В то же время свободные лиганды LH, а также их соединения с переходными металлами, например ZnL_2 , практически не влияют на окисление R_2SO (рис.2). Следовательно, за торможение окисления R_2SO могут быть ответственны одноэлектронные окислительно-восстановительные превращения с участием центрального атома координационного соединения. Действительно, в опытах по торможению окисления $(CH_3)_2SO$ ацетатом меди (II) методом ЗИП обнаружено уменьшение концентрации $Cu(II)$ во времени. Достижение предель-

$\Delta[\text{O}_2] \cdot 10^4$, моль/л

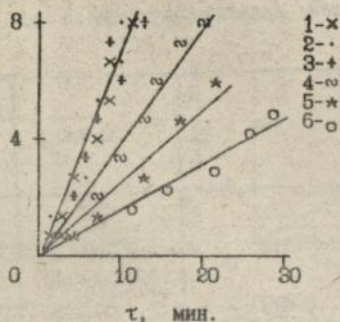


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода диметилсульфоксидом при 100°C и $W_1 = 1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) в отсутствие ингибиторов (1) и в присутствии $7,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л бис(стеарата)цинка (2); $18,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л стеариновой кислоты (3); $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л стеарата церия (4); $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л бис(стеарата)меди (4); $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л бис(стеарата)ванадила (6).

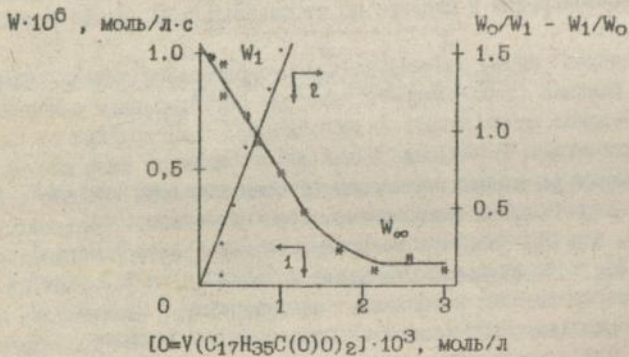


Рис. 3. Зависимость скорости окисления диметилсульфоксида (1) и параметра $W_0/W_1 - W_1/W_0$ (2) от концентрации бис(стеарата)-ванадила при 100°C и $W_1 = 1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с).

ного значения концентрации Cu(II) на кинетической кривой свидетельствует об установлении в растворе квазистационарного равновесия $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$, где $\beta = [\text{Cu(II)}]_0 / ([\text{Cu(II)}]_0 - [\text{Cu(II)}]) = 9$ (93°C).

Наблюдаемое время торможения (τ_z), превышает период индукции (τ), вычисленный в предположении, что комплекс ML_m однократно расходуется, окисляя или восстанавливая носитель цепей окисления:

$$\tau = [\text{ML}_m]_0 / W_1 \quad (9)$$

Так, в растворе $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, содержащем $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л бис(ацетата) меди при 100°C и $W_1 = 1,48 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) скорость окисления сохраняется постоянной в течении 19 мин. К концу этого опыта достигается отношение $f = \tau_z / \tau > 12$. Полученные результаты указывают на то, что в торможении окисления участвуют как восстановленная, так и окисленная формы центрального атома, обеспечивая многократный (каталитический) обрыв цепей.

Для получения дополнительных сведений о механизме реакций ответственных за обрыв цепей, нами исследованы кинетические закономерности окисления диалкилсульфоксидов на примере диметилсульфоксида.

Зависимость скорости ингибированного окисления (W) от начальной концентрации ML_m можно отнести к двум случаям: скорость окисления зависит (W_1) и не зависит (W_∞) от $[\text{ML}_m]_0$ (рис.3). Скорость окисления для первого случая описывается эмпирическим уравнением:

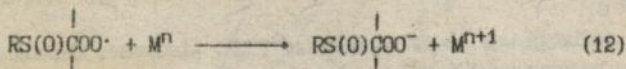
$$W_1 = \text{const} [(\text{CH}_3)_2\text{SO}] W_1 / [\text{ML}_m] \quad (10)$$

Выполнение этого уравнения свидетельствует об участии в обрыве цепей как пероксидных, так и алкильных радикалов. Их стационарные концентрации связаны соотношением:

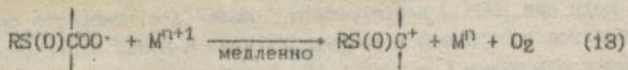
$$[\text{ROO}\cdot] / [\text{R}\cdot] = k_1 [\text{O}_2] / k_2 [\text{RH}] \sim P_{\text{O}_2} \quad (11)$$

Поскольку W_1 остается практически постоянной при $P_{\text{O}_2} = 20,3-101,3$ кПа, т.е. $W_1 \approx [\text{O}_2]^0$, то за каталитический обрыв цепей ответственные реакции исследуемых комплексов металлов с пероксидными радикалами.

Способность пероксильных радикалов окислять центральный атом в низших степенях окисления ($M = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}$ и др.) известна:



Однако наблюдаемые результаты по одноэлектронным превращениям центрального атома, а также по многократному обрыву цепей ($\tau_x/\tau \gg 1$) свидетельствует о наличии не только окислительных, но и восстановительных свойств α -сульфоксидпероксильных радикалов. Восстановление M^{n+1} можно представить схемой:



Протеканию реакции (13) способствует, по-видимому, стабилизация р-электронами серы (IV) карбоксилатона $\text{RS(O)}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}^+$, возникающего как лабильного интермедиата.

Из чередующихся реакций (12) и (13) складывается многократный обрыв цепей окисления R_2SO с одновременной регенерацией валентной формы металлокомплекса, выполняющего здесь роль катализатора. Анализ реакций (12) и (13) в совокупности с механизмом не ингибированного окисления R_2SO (реакции 1 - 6) позволил получить уравнение для расчета констант скорости обрыва цепей окисления R_2SO :

$$W_0/W_1 - W_1/W_0 = \frac{f \cdot k_{\text{инг}} \cdot [\text{ML}_m]_0}{(W_1 \cdot k_6)^{1/2}} \quad (14)$$

где $W = W_0$ при $[\text{ML}_m]_0 = 0$, f -стехиометрический коэффициент ингибирования.

Из зависимости параметра $W_0/W_1 - W_1/W_0$ от $[\text{ML}_m]_0$ при $W_1 = \text{const.}$ (рис.3) получены константы скорости ингибирования $k_{\text{инг}}$, для 32 комплексов переходных металлов (100°C).

Анализ величин $k_{\text{инг}}$, (табл.2-5) позволяет сделать следующие выводы о реакционной способности ML_m по отношению к α -сульфоксидпероксильным радикалам.

1. Величины $k_{\text{инг}}$, при одном и том же лигандном окружении изменяются в следующем ряду металлов: $\text{Mn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ce(III)} > \text{Fe(III)} > \text{V(IV)}$ (табл.2).

Таблица 2

Константы скорости ингибирования окисления диметилсульфоксида стеаратами металлов при 100°C и $W_1=1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Металл в $M_{\text{ин}}$	Mn(II)	Cu(II)	Co(II)	Ce(III)	Fe(II)	V (IV)
$k_{\text{инг.}} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	89±2	6,8±0,2	6,0±0,3	5,4±0,3	1,0±0,2	0,86±0,02

Таблица 3

Константы скорости ингибирования окисления диметилсульфоксида карбоксилатами меди $[X-C(O)O]_2Cu$ при 100°C и $W_1=1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), а также стерические константы Чартона V_X для заместителей X

Заместитель X в $[X-C(O)O]_2Cu$	H	CH ₃	CH ₃ CH ₂	цикло- C ₆ H ₁₁	трет.- C ₄ H ₉ CH ₂	C ₁₇ H ₃₅
$k_{\text{инг.}} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	14,5±0,3	7,0±0,1	5,1±0,3	1,2±0,1	0,2±0,1	6,8±0,2
V_X (лит. данные)	0	0,52	0,56	0,87	1,34	-

Таблица 4

Константы скорости ингибирования окисления диметилсульфоксида комплексами $[2-(4-Z-C_6H_4N=CH)C_6H_4O]_2Cu$ при 100°C и $W_1=1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Заместитель Z в $[2-(4-Z-C_6H_4N=CH)C_6H_4O]_2Cu$	OCH ₃	CH ₃	H	NO ₂
$k_{\text{инг.}} \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с)	1,8±0,1	5,3±0,2	7,1±0,1	9,8±0,2

Таблица 5

Константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов $RS(O)CH(OO\cdot)Y$ окисляющихся диалкилсульфоксидов с $[C_{17}H_{35}C(O)O]_2Cu$ при $90^\circ C$ и $W_1 = 8,2 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

Заместитель Y в $YCH_2S(O)CH(OO\cdot)Y$	H	CH ₃	C ₂ H ₅
$k_{инг} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	5,7±0,2	8,4*	11,9*

* - оценочное значение.

2. Величины $k_{инг}$ возрастают в ряду:

- уменьшения стерических свойств заместителей X координированного лиганда. Так, замена объемного заместителя X = трет.- $C_4H_9CH_2$ (стерическая константа $V_X = 1.34$) в координированном лиганде $[X-C(O)O]_2Cu$ на менее объемный заместитель X=CH₃ ($V_X = 0.52$) ведет к увеличению $k_{инг}$ в 35 раз (табл.3);

- усиления электроакцепторных свойств заместителя Z в координированном лиганде, который связан с центральным атомом. Так, замена заместителя Z=OCH₃ в иминокомпоненте комплекса $[2-(4-Z-C_6H_4N=CH)C_6H_4O]_2Cu$ на более электроакцепторный заместитель X=NO₂ ведет к увеличению значений $k_{инг}$ в 5.4 раза (табл.4);

- усиления электронодонорных свойств заместителя Y в пероксильных радикалах $YCH_2S(O)CH(OO\cdot)Y$ (Y=H, CH₃, C₂H₅). Так, константа скорости реакции бис(стеарата) меди с пероксильными радикалами изменяется в следующем ряду Y: H<CH₃<C₂H₅ (табл.5).

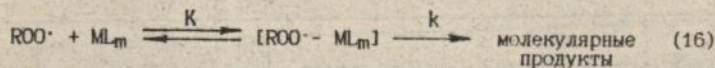
Скорость окисления R_2SO для второго случая зависимости W от начальной концентрации комплекса металла (рис.3) описывается иным эмпирически найденным уравнением, чем для W_1 :

$$W_{\infty} = \text{const } [O_2]^0 [R_2SO] W_1 [ML_m]^0 \quad (15)$$

В зависимости от природы комплекса металла получено соотношение $W_{\infty}/W_1 > 1$. Например, для бис(ацетата)меди в окисляющемся $(CH_3)_2SO$ отношение $W_{\infty}/W_1 = 1.9 \pm 0.3$ ($100^\circ C$).

Наблюдаемые кинетические закономерности позволили предполо-

жить, что обрыву цепей окисления R_2SO предшествует стадия координации комплексом металла пероксильных радикалов:



Анализ этой схемы превращений, дополненный реакцией продолжения цепи с участием координированных пероксильных радикалов, приводит к уравнениям для W_1 и W_{∞} , совпадающим с полученными нами экспериментально.

Согласно предложенному механизму, измеренные константы скорости обрыва цепей комплексами ML_m являются эффективными константами, включающими константу равновесия координации пероксильных радикалов комплексами ($k_{инг.} = k \cdot K$). Следовательно, на координацию пероксильных радикалов могут указывать и другие экспериментальные результаты. Так, в ряду карбоксилатов $[X-C(O)O]_2Cu$ ($X = H, CH_3, C_2H_5, \text{цикло-}C_6H_{11}, \text{трет.-}C_4H_9CH_2$) с возрастанием стерических препятствий к координации пероксильных радикалов при атоме меди наблюдается уменьшение значений $k_{инг.}$ (по крайней мере, из-за уменьшения констант комплексообразования K) симбатно увеличению пространственного экранирования меди(II) заместителем X (табл.3). Энергия активации обрыва цепей E в рамках анализируемого механизма представляет собой алгебраическую сумму энтальпии комплексообразования и истинной энергии активации. Поскольку эти слагаемые соизмеримы и могут иметь разные знаки, то возможны три случая: $E=0$, $E>0$ и $E<0$. Нами обнаружено два предполагаемых случая в окисляющемся диметилсульфоксиде: $E=10,0 \pm 2,1$ (85-105°C, бис(стеарат) меди), $E=-13,4 \pm 1,7$ кДж/моль (85-105°C, $[OC_6H_5CH=N-CH_2CH(CH_3)-N=CHC_6H_4O]_2Cu$).

Продолжая поиск новых ингибиторов окисления диалкилсульфоксидов на основе ML_m нами впервые исследованы карбоксилаты NiL_2 ($L=HC(O)O^-, CH_3C(O)O^-, CH_3C(O)CH_2C(CH_3)O^-$ (глава 4). Обнаружено эффективное торможение окисления диметилсульфоксида в присутствии 10^{-4} - 10^{-3} моль/л изученных комплексов NiL_2 (табл.6). Для ацетата никеля(II) была обнаружена двойственная функция в окисляющемся диметилсульфоксиде. При малых его концентрациях ($< 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) окисление диметилсульфоксида ускоряется, а при больших тормозится. Наблюдаемый результат является следствием протекания одновременно двух конкурирующих процессов: иницирова-

Таблица 6

Константы скорости ингибирования для карбоксилатов никеля NiL_2 в окисляющемся диметилсульфоксиде при $100^\circ C$ и $W_1 = 1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Лиганд L	$HC(O)O^-$	$CH_3C(O)O^-$	$CH_3C(O)CH_2C(CH_3)O^-$
$K_{инг} \cdot 10^{-3}$, л/(моль·с)	46,9±0,2	5,7±0,2	6,3±0,2

ния и ингибирования окисления.

Для более детального исследования механизма торможения окисления диалкилсульфоксидов в присутствии комплексов $Ni(II)$ были исследованы тетраазамакrocиклические и диоксотетрааминные комплексы $Ni(II)$ (табл.7). Выбор этих соединений обусловлен тем, что их лиганды образуют устойчивые комплексы с $Ni(II)$ и способны стабилизировать степень окисления $Ni(III)$.

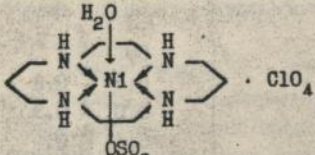
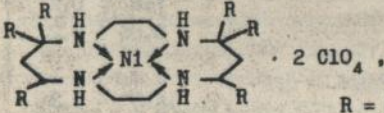
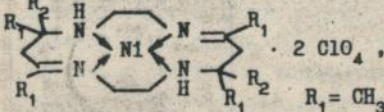

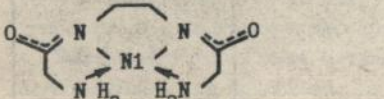
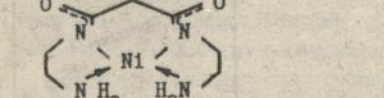
Исследования показали, что комплексы никеля эффективно тормозят окисление диметилсульфоксида. При этом осуществляются одноэлектронные превращения $Ni(II) \rightleftharpoons Ni(III)$, которые зарегистрированы методом ЭПР. На одноэлектронные превращения центрального атома указывает и тот факт, что торможение окисления диметилсульфоксида осуществляется как комплексами $Ni(II)$, так и $Ni(III)$ (табл.7).

Сравнение величин констант скорости ингибирования и их редокс-потенциалов свидетельствует о том, что в пределах двух групп соединений - катионных и электронейтральных комплексов - наблюдается определенная антибатность в изменении этих параметров, т.е. при понижении редокс-потенциала пары $Ni(III)L / Ni(II)L$ константы скорости ингибирования возрастают.

Таким образом, полученные результаты указывают на высокую эффективность комплексов переходных металлов, как антиоксидантов диалкилсульфоксидов. Сравнение констант скорости ингибирования изученных M_{-m} с таковыми для известных синтетического (2,6-дигретбутил-4-метилфенола) и природного (α -токоферола) антиоксидантов (табл.8), показывает, что M_{-m} не уступает, а в ряде случаев и

Таблица 7*

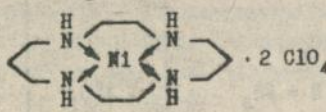
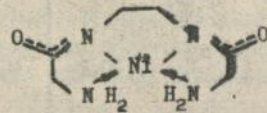
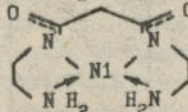
Константы ингибирования для комплексов N1L в окисляющемся
диметилсульфоксиде при 100° С и $W_1 = 1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

N1L	$k_{\text{инг}} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	E_1 , В Σ
	7,1±0,4	0,26
 <p style="text-align: center;">R = H R = CH₃</p>	5,8±0,2 0,9±0,1	0,26 0,6
 <p style="text-align: center;">R₁ = CH₃, R₂ = H R₁ = R₂ = CH₃</p>	1,4±0,2 0,9±0,1	0,42 0,6
 <p style="text-align: center;">R = CH₃</p>	1,1±0,1	0,6
	4,1±0,2	0,04
	2,6±0,1	0,07

* исследования выполнены совместно к.х.н. Я.Д.Лампекой и
к.х.н. С.В.Росохой (ИФХ АН Украины)

Таблица 8

Сравнительные данные эффективности антиоксидантов в окисляющемся диметилсульфоксиде при 100°C и $W_1 = 1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Исследуемое соединение	$K_{\text{инг.}} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)
$(C_{17}H_{35}C(O)O)_n M$, M = Mn(II)	89 ± 2
M = Cu(II)	$6,8 \pm 0,2$
M = Co(II)	$6,0 \pm 0,3$
M = Ce(III)	$5,4 \pm 0,1$
M = Fe(III)	$1,0 \pm 0,2$
M = O=V(II)	$0,86 \pm 0,2$
$(X-C(O)O)_2 Cu$, X = H	$14,5 \pm 0,3$
X = CH ₃	$7,0 \pm 0,1$
X = C ₂ H ₅	$5,1 \pm 0,3$
X = цикло-C ₆ H ₁₁	$1,2 \pm 0,1$
$(Y-C(O)O)_2 Ni$, Y = H	$4,7 \pm 0,02$
Y = CH ₃	$0,57 \pm 0,02$
 · 2 ClO ₄	$5,8 \pm 0,2$
	$4,1 \pm 0,2$
	$2,6 \pm 0,1$
2,6 - дитретбутил - 4 - метилфенол (инол)	$0,82 \pm 0,02$
α - токоферол	$1,79 \pm 0,02$

превосходят их.

Обнаруженная нами антиокислительная эффективность ML_m позволила применить комплексы $(-OC_6H_5-2-[CH=N-C_6H_4-4-(OCH_3)]_2M$ ($M=Co, Cu, Mn, Fe$) и их бинарные композиции с диалкилсульфоксидами R_2SO ($R = CH_3, C_3H_7, iso-C_3H_7$) для стабилизации базовых смазочных масел (глава 5): минерального масла И-2 и синтетического масла на основе эфиров пентаэритрита и монокарбоновых кислот фракции C_5-C_9 .

Нами установлено, что, как металлокомплексы, так и диалкилсульфоксиды, в концентрации 0,2-1,0 мас.% тормозят окисление смазочных масел. Однако применение бинарных композиций металлокомплекс-диалкилсульфоксид, в тех же концентрациях, вызывает более эффективное торможение окисления масел и приводит к синергитическому антиокислительному эффекту. Наличие синергитического эффекта объясняется регенерацией металлокомплексного антиоксиданта в реакциях с α -сульфоксидпероксильными радикалами, возникающими при сопряженном окислении. На величины периодов торможения окисления синтетического смазочного масла оказывает влияние: природа центрального атома ML_m и природа соокисляемого диалкилсульфоксида. Полученные результаты использованы при разработке бинарных композиций антиокислительных присадок на основе бис(салицилаль-4-метоксианилата)меди - диметилсульфоксид к опытному синтетическому смазочному маслу на основе эфиров пентаэритрита и кислот фракции C_5-C_9 для узлов трения гидрообъемных передач техники (Кировоградский институт сельскохозяйственного машиностроения) и при антиокислительной стабилизации технических растительных масел (Киевский технологический институт пищевой промышленности), которые приведены в приложении к диссертации.

Поскольку переходные металлы принимают активное участие в жизнедеятельности организма, а диметилсульфоксид является физиологически активным соединением - нами методом хемилюминесценции было изучено влияние комплексов меди: $(C_6H_5CO)C(=N-N-C_6H_5)[C(O) \times CH_3]_2Cu$, Cu (этио-порфирин), $(-OC_6H_5-2-[CH=NCH(CH_3)C_6H_5])_2Cu$ и диметилсульфоксида на свободно радикальное окисление липидов ($25-37^\circ C$)*. Модельной системой исследований выбрана плазма крови крыс и индивидуальные фосфолипиды: лецитин и сфингомиелин. Из

* исследования выполнены совместно д.м.н. Ю.И. Губским и к.м.н. Т.Г. Волощенко (Укр. НИИ ФИТ ИЗ Украины).

нескольких опробованных способов инициирования процессов окисления липидов выбран термический, так как он не приводит к протеканию побочных реакций, затрудняющих интерпретацию полученных результатов.

Показано, что изученные комплексы Cu(II) обладают как инициирующими, так и ингибирующими функциями в зависимости от их начальных концентраций. Наиболее эффективным антиоксидантом биологических систем, из исследуемых CuL_m , является комплекс $(-OC_6H_5-2-[CH=NCH(CH_3)C_6H_5])_2Cu$. Это согласуется с результатами по антиокислительной эффективности исследуемых комплексов Cu(II) в окисляющихся R_2SO .

Проведено сравнение антиокислительной активности изученных комплексов Cu(II) и известных антиоксидантов (α -токоферола и ионола). По антиокислительной эффективности исследуемые соединения располагаются в ряд: ДМСО > α -токоферол > $(-OC_6H_5-2-[CH=N \times CH(CH_3)C_6H_5])_2Cu$ > ионол.

ВЫВОДЫ

1. Кинетическими методами исследований показано, что диалкилсульфоксиды R_2SO ($R = CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7$) окисляются молекулярным кислородом на начальных стадиях (глубины превращения 41% мас.) по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепей ($85-105^\circ C$).
2. Обнаружен катализ реакций, ответственных за обрыв цепей окисления R_2SO комплексами переходных металлов I и VIII групп периодической системы элементов с O- и N-хелатирующими ацидолигандами. Механизм обрыва цепей включает чередующиеся одноэлектронные окислительно-восстановительные реакции валентных форм центрального атома комплекса (M^n, M^{n+1}) с α -сульфоксидпероксильными радикалами $>C(OO \cdot)S(O)R$, которые возникают при окислении молекулярным кислородом R_2SO .
3. Анализа измеренных методом инициированного окисления R_2SO констант скорости обрыва цепей окисления для 32 комплексов переходных металлов при $100^\circ C$ позволил установить характер зависимости антиокислительной эффективности изученных металлокомплексов от: концентрации, природы центрального атома и лиганда металлокомплекса, а также природы алкильного заместителя у реакционного центра α -сульфоксидпероксильного радикала.
4. Впервые получены кинетические доказательства координации

α -сульфоксидпероксильных радикалов комплексами меди (II), как промежуточной стадии катализа обрыва цепей окисления R_2SO .

5. Впервые показано, что исходные комплексы переходных металлов наряду с катализом обрыва цепей окисления участвуют в реакциях их иницирования. На основе теоретического анализа кинетических закономерностей этих реакций сформулированы критерии металлокомплексного катализа обрыва цепей окисления R_2SO .

6. Опытами, проведенными при окислении молекулярным кислородом базовых смазочных масел на минеральной (индустриальное смазочное масло И-2) и синтетической основе (эфиры пентаэритрита и синтетических жирных кислот фракции C_5-C_9), а также растительных масел (подсолнечное, хлопковое), впервые установлено, что бинарные композиции комплексов меди (II)-диалкилсульфоксид катализируют реакции обрыва цепей окисления, обеспечивая ингибирование процессов окисления смазочных масел при 100-180° С. Полученные результаты использованы при разработке новых бинарных композиций присадок на основе бис(салицилаль-4-метоксианилат)меди - диметилсульфоксид к опытного синтетическому смазочному маслу на основе эфиров пентаэритрита и синтетических жирных кислот фракции C_5-C_9 для узлов трения гидрообъемных передач техники и при стабилизации технических растительных масел.

7. Впервые методом хемилюминесценции исследовано влияние комплексов меди(II) с органическими лигандами на окисление липидов плазмы крови крыс, а также индивидуальных фосфолипидов (лецитина и сфингомиелина). Показано, что исследуемые комплексы меди(II) могут обладать как иницирующими, так и ингибирующими свойствами в зависимости от их концентрации. Проведено сравнение эффективности ингибирования окисления липидов изученными комплексами меди(II) и известными биоантиоксидантами (α -токоферол и ионол).

Основные материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Лысенко Д.Л., Кузьменко А.И. Металлокомплексный катализ обрыва цепей окисления сульфоксидов // Тезисы докл. VII нефтехим. симп. - Киев : 1990. - С.269.
2. Ковтун Г.А., Ливанская Г.Н., Сенченко Г.Р., Кузьменко А.И. Металлокомплексные ингибиторы окисления нефтепродуктов каталитического действия // Тезисы докл. Всесоюз. научно-технической

конф. "Научно-технический прогресс в химмотологии топлив и смазочных масел. - Днепропетровск : 1990. - С.100.

3. Ковтун Г.А., Кузьменко А.И., Лысенко Д.Л., Пустарнакова Г.Ф. Механизм окисления диалкилсульфоксидов кислородом на начальных стадиях // Докл.АН УССР. - 1991. - N 2. - С.125-128.

4. Ковтун Г.А., Кузьменко А.И., Лысенко Д.Л. Влияние пространственного строения карбоксилатов меди на катализ обрыва цепей окисления диалкилсульфоксидов // Докл.АН УССР. - 1991. - N 5. - С. 123-126.

5. Ковтун Г.А., Кузьменко А.И., Лысенко Д.Л. Кинетическая модель координации пероксильных радикалов комплексами меди при обрыве цепей окисления кислородом диалкилсульфоксидов // Докл. АН УССР. - 1991. - N 8. - С. 146-150.

6. Кузьменко А.И., Ковтун Г.А. Антиокислительные свойства карбоксилатов никеля в инициируемом окислении диалкилсульфоксидов // Докл. АН УССР. - 1992. - N 8. - С. 129-132.

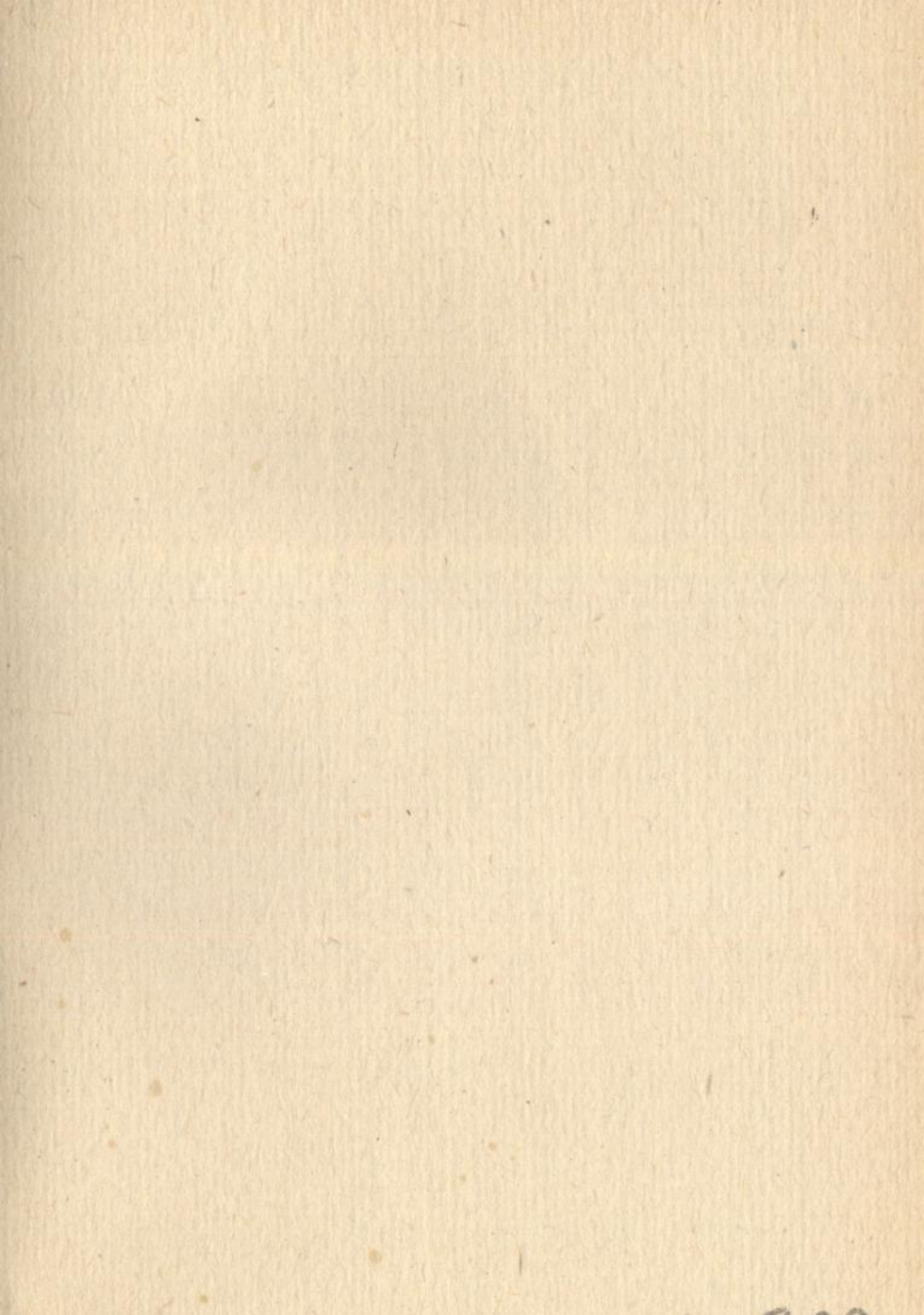
7. Кузьменко А.И., Лысенко Д.Л., Ковтун Г.А. Реакционная способность пероксильных радикалов диалкилсульфоксидов с комплексами переходных металлов // Докл. АН УССР. - 1992. - N 9. - С. 112-115.

8. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Кузьменко А.И. Синергический антиокислительный эффект металлокомплексных присадок к нефтепродуктам в присутствии диалкилсульфоксидов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1992. - Вып.42. - С. 73-76.

9. Кузьменко А.И., Ковтун Г.А. Многократный обрыв цепей окисления "Димексида" комплексами металлов // Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. "Биоантиоксиданты". - М., 1992. - С. 97.

10. Губский Ю.И., Кузьменко А.И., Волосеняк Т.Г. Комплексы меди(2⁺) как ингибиторы свободно-радикального окисления липидов // Укр. биохим. журн. - 1993. - 65, N1. - С.83-88.

Сонскатель



AB 27.057