4. *Кавенин А. А., Николаенко А. Н.* К оценке скорости ионообменной сорбции Na^+ и Ca^{2+} в почвах // Почвоведение. – 1981. – № 11. – С. 71–76.
5. *Лукнер Л., Шестаков В. М.* Моделирование миграции подземных вод. – Москва: Недра, 1986. – 208 с.
6. *Taylor S. W., Milly P. C. D., Jaffe P. R.* Biofilm Growth and the Related Changes in the Physical Properties of a Porous Medium. 2. Permeability // Water Resour. Res. – 1990. – **26**, No 9. – P. 2161–2169.
7. *Алексеев В. С., Коммунар Г. М., Шержуков Б. С.* Массоперенос в водонасыщенных горных породах. Сер. Гидрогеология, инженерная геология. – Москва, ВИНИТИ, 1989. – Т. 14. – 143 с.
8. *Олійник О. Я., Калугін Ю. І.* Деякі результати теоретичних досліджень процесів масообміну в пористих середовищах // Пробл. водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2005. – Вип. 5. – С. 100–112.

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

Поступило в редакцию 15.03.2007

УДК 542.943.7:547.233:546.21:541.49:547.466

© **2007**

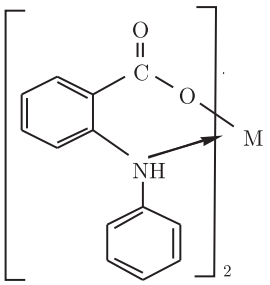
О. В. Суховєєв, член-кореспондент НАН України **Г. О. Ковтун, В. В. Суховєєв**

Біс(N-фенілантранілати) металів в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук

It is shown that bis(N-phenylanthranilates) of metals ML_2 *(*M = Mg, Ca, Sr, Ba*) terminate the chains of oxidation of organic compounds by the reaction of peroxide radicals with coordinated* > NH- *and* > N · *-groups. At the oxidation of ethylbenzene (*90 °*C), the rates of the reaction (*$C_6H_5CH(OO\cdot)CH_3 + ML_2$*) are measured:* $(3.8 \pm 0.2) \cdot 10^4$ *(*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*).*

Комплекси перехідних металів — відомі антиоксиданти (інгібітори окиснення) органічних матеріалів [1, 2]. Однак антиоксиданти на основі комплексів неперехідних металів практично не досліджено [1].

Нами вперше показано, що біс(N-фенілантранілати) неперехідних металів формули



(тут M — Mg, Ca, Sr, Ba) є інгібіторами радикально-ланцюгового окиснення органічних сполук.

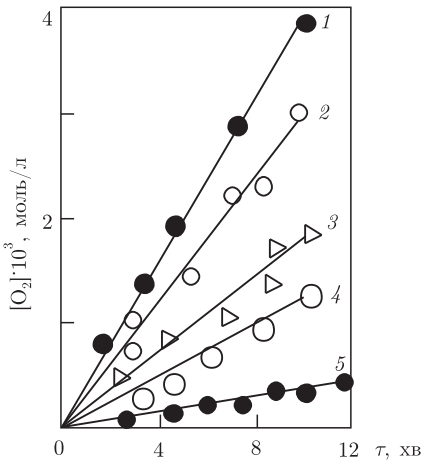


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню етилбензеном при 90 °С та $W_i = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л · с): *1* — $[ML_2]_0 = 0$; *2* — $[LH]_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$; *3* — $[BaL_2]_0 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$; *4* — $[MgL_2]_0 = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$; *5* — Ca = $= 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Комплекси ML_2 синтезували у водних розчинах NaL і відповідних хлоридів металів MCl_2 (мольне співвідношення 1 : 2) при кімнатній температурі за загальною методикою [2]. Сухі осади перекристалізовували з бензену. Елементний аналіз (C, H, N, M) та ІЧ-спектри бензенових розчинів одержаних речовин відповідали формулі ML_2. Комплекси ML_2 спричиняють гальмування авто- та ініційованого окиснення індивідуальних органічних сполук (етилбензену, ізопропілбензену, н-декану) (рис. 1) та їх технічних сумішей (мастильні базові оливи на основі алкілбензенів МАС 14Н та І-12 А). Більш детальні кінетичні дослідженння було проведено на прикладі інгібуючого окиснення етилбензену (RH).

Встановлено, що початкова швидкість окиснення RH у розчинах ML_2 (90 °С) та при парціальних тисках кисню 0,02–0,1 МПа описується кінетичним рівнянням (рис. 2, 3):

$$W = \text{const}[O_2]^0[RH]\frac{W_i}{[ML_2]_0}. \qquad (1)$$

Виконання рівняння (1) — це характерний кінетичний тест, який вказує на те, що обрив ланцюгів окиснення RH відбувається за участі двох реагентів — пероксидних радикалів $ROO^{\cdot}$ і досліджуваних комплексів ML_2 [1].

Брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH $f = \tau W_i/[CaL_2]_0 = = 1{,}7 \pm 0{,}3$ (τ — період індукції на кінетичній кривій поглинання кисню, W_i — швидкість генерування пероксидних радикалів при термічному розкладі ініціатора — азо*ізо*бутиронітрилу [3]). Отже, досліджуваний комплекс CaL_2 приймає однократну участь в обриві ланцюгів окиснення, взаємодіючи з двома пероксильними радикалами ($f \approx 2$).

Реакційним центром у молекулі ML_2 є NH-група координованого ліганду L:

$$ROO^{\cdot} + {>}NH \rightarrow {>}N^{\cdot} + ROOH. \qquad (2)$$

Експериментальним доказом саме такого спрямування реакції (2) є пряме виявлення методом електронного парамагнітного резонансу короткоіснуючих N-центрованих радикалів (окиснення RH у присутності BaL_2 або CaL_2 проводили в термостатованому реакторі, що розміщено в резонаторі приладу ЕХ-2542 при 50 °С) і нагромадження гідропероксиду

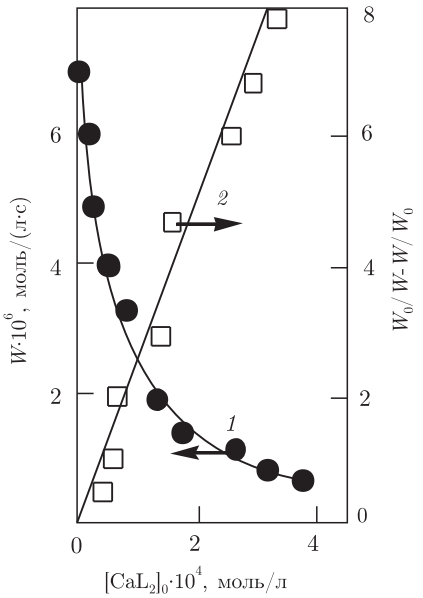


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення етилбензену (*1*) та параметра $W/W_0 - W_0/W$ (*2*) від початкової концентрації комплексу CaL_2 при 90 °С та $W_i = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л · с)

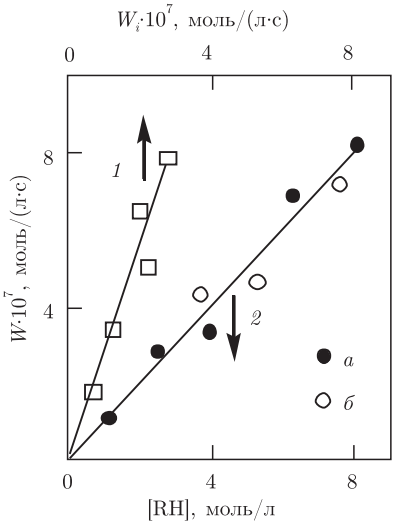


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення етилбензену від швидкості ініціювання вільних радикалів (*1*) ($[CaL_2] = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та від початкової концентрації етилбензену (*2*) (розчинник — хлоробензен) при $P_{O_2} = 0{,}2$ МПа (*а*) та P_{O_2} 0,1 МПа (*б*); $W_i = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$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

(метод йодометрії [2]). Згідно з літературними даними [1], амінільний радикал $>N^{\cdot}$ здатний далі швидко взаємодіяти з іншим пероксильним радикалом, даючи неактивні в продовженні ланцюгів окиснення продукти:

$$ROO^{\cdot} + >N^{\cdot} \rightarrow [ROON<] \rightarrow \text{ молекулярні продукти.} \qquad (3)$$

Реакції (2) й (3) у сукупності з механізмом неінгібуючого окиснення RH [1] дають змогу одержати таке рівняння:

$$\frac{W}{W_0} - \frac{W_0}{W} = f k_2 \frac{[\mathrm{ML_2}]_0}{(W_i k_t)^{1/2}}, \qquad (4)$$

де $W = W_0$ при $[\mathrm{ML_2}]_0 = 0$, $k_t = 1{,}7 \cdot 10^7$ л/(моль · с) — константа швидкості обриву ланцюгів окиснення при взаємодії двох пероксильних радикалів [3]; k_2 — константа швидкості реакції (2).

Із залежності параметра $W/W_0 - W_0/W$ від $[\mathrm{ML_2}]_0$ (див. рис. 2) при $f = 2$ одержано величини констант швидкості k_2 для досліджуваних комплексів $\mathrm{ML_2}$. Константи швидкості взаємодії етилбензилпероксильних радикалів з біс(N-фенілантранілатами) металів загальної формули $\mathrm{ML_2}$ при 90 °С наведено такою схемою:

M у комплексі $\mathrm{ML_2}$: Ba; Ca; Sr; Mg.

$10^{-4} \cdot k_2$, л/(моль·с): $3{,}8 \pm 0{,}2$; $2{,}8 \pm 0{,}3$; $1{,}2 \pm 0{,}1$; $0{,}8 \pm 0{,}1$.

Для вільного ліганда LH і промислового інгібітора окиснення 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) відповідно при 90 °С.

Таким чином, представлені вище результати свідчать про нову можливість пошуку металокомплексних інгібіторів окиснення органічних сполук 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. – 296 с.
2. *Суховєєв В. В., Ковтун Г. О.* Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: антиокиснювальна ефективність // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 8. – С. 1–9.
3. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. – Москва: Наука, 1971. – 712 с.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшло до редакції 23.03.2007