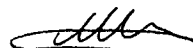


**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им.М.В.ЛОМОНОСОВА**

---

**Химический факультет  
Кафедра органической химии**

На правах рукописи



**Шпаковский Дмитрий Борисович**

**АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ  
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

**02.00.03 - органическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва - 2004**

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического факультета  
Московского государственного университета им М В Ломоносова

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Миляева Елена Рудольфовна

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор

Бауков Юрий Изанович

доктор химических наук

Сидоров Алексей Анатольевич

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им А Н Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится 20 апреля 2004 г в 11 час в ауд 446 на заседании  
Диссертационного Совета Д 501 001.97 при Московском государственном университете  
им М В Ломоносова по адресу 119992, Москва, Ленинские горы, Химический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ  
им М В Ломоносова

Автореферат разослан " 19 "марта" 2004 г

Ученый секретарь Диссертационного совета,  
кандидат химических наук, научный сотрудник



Ю С Кардашева

2006-4  
9399

2158453

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Процессы окислительной деструкции углеводов играют важную роль в промышленности и в живом организме и требуют разработки новых подходов к созданию эффективных антиоксидантов. Особую значимость приобретает поиск липофильных антиокислительных агентов для предотвращения пероксидного окисления липидов в биомембранах.

Пространственно-затрудненные 2,6-ди-*трет*-бутилфенолы представляют класс известных, широко применяемых антиоксидантов. Их эффективность в ингибировании процессов окислительной деструкции органических субстратов определяется природой органической группы в *para*-положении фенольного кольца. Принцип молекулярного конструирования новых систем основан на введении различных заместителей в *para*-положение фенолов, что обеспечивает стабильность образующихся феноксильных радикалов, ответственных за механизм антиоксидантного действия, изменение величины энергии связи O-H, растворимость в водных, органических или липидных средах, а также другие преимущества новых антиоксидантов. В связи с этим ведется активный поиск соединений, обладающих комплексным набором характеристик, предъявляемых к антиокислительным агентам.

Ранее было обнаружено, что введение атома металла в молекулу пространственно-затрудненного фенола является эффективным химическим способом стабилизации образующихся феноксильных радикалов. Однако до настоящего времени активность комплексов металлов с лигандами на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов, как антиоксидантов в процессах окисления, практически не была изучена.

В связи с этим возникает необходимость проведения комплексного исследования антиоксидантной активности ряда комплексов металлов, содержащих фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и различающихся типом связи металл-лиганд, природой атома металла, наличием биологически активных группировок в составе органического лиганда. Кроме того, реакционная способность комплексов металлов может обуславливать конкурентную активность данных соединений в процессах деструкции первичных продуктов окисления органических субстратов.

**Цель работы.** Целью настоящей работы является получение серии комплексов металлов на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и изучение их активности в качестве антиоксидантов пероксидного окисления липидов на примере олеиновой кислоты и ее метилового эфира как представителей жирных ненасыщенных кислот.

РОССИЙСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ  
БЮРО И КА  
2006 г.

**Научная новизна.** Получена серия новых соединений на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов, содержащих атом металла ( $\sigma$ -арильные и  $\pi$ -аллильные соединения платины и палладия) В этом ряду синтезированы первые представители 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов, содержащих в *para*-положении связь металл-металл (Pt-Sn, Pt-Ge) С помощью метода ЭПР и электрохимии показано, что окисление данных соединений приводит к образованию соответствующих феноксильных радикалов, дальнейший распад которых сопровождается гомолизом связи металл-металл и элиминированием аналогов карбенов – станилена и гермилена

С использованием Z-9-октадеценовой (олеиновой) кислоты и ее метилового эфира впервые изучена активность фенольных комплексов металлов ( $\sigma$ -арильных,  $\pi$ -аллильных, салицилальдиминатов, порфиринов) как антиоксидантов в пероксидном окислении субстратов. С применением электронной спектроскопии поглощения, ИК-спектроскопии и кинетических методов показано, что комплексы металлов на основе 2,6-ди-*трет*-бутил фенолов являются эффективными антиоксидантами, активность которых определяется устойчивостью соответствующих феноксильных радикалов, природой металла и типом связи металл-лиганд Обнаружено, что салицилальдиминаты и порфирины кобальта проявляют иницирующую активность, ускоряя процесс окисления. На примере порфиринов железа впервые продемонстрирована возможность смены эффекта действия комплексов металлов с антиокислительного на иницирующий

**Практическая ценность.** Полученные результаты могут быть использованы для формирования новых подходов к созданию нетривиальных антиоксидантов на основе пространственно-затрудненных фенолов с переменным эффектом действия

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на ХУП Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия, Казань, 2003), Международной конференции “Механизмы реакций и органические интермедиаты” (Россия, Санкт-Петербург, 2001), X Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Россия, Ростов-на-Дону, 2001), Международной конференции “ III Разуваевские чтения ” (Россия, Нижний Новгород, 2000).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей, 4 тезиса докладов

**Объем и структура диссертации.** Материал диссертационной работы изложен на \_\_\_ страницах машинописного текста, включает \_\_\_ таблиц, \_\_\_ рисунков и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из \_\_\_ наименований

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ N 99-03-33052, N 03-03-32938

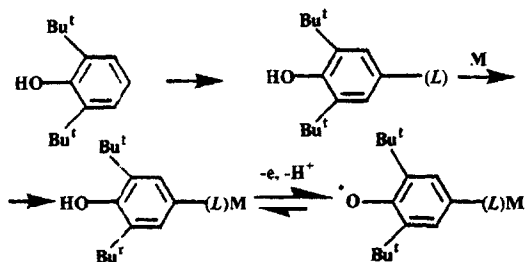
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обзор литературы включает описание известных к настоящему времени комплексов металлов с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в лигандном окружении и немногочисленные примеры их использования в качестве стабилизаторов полимерных материалов

2. Синтез комплексов металлов, содержащих 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, и характеристики соответствующих феноксильных радикалов

Общая стратегия синтеза комплексов металлов условной общей формулы  $R(L)M$ , содержащих в лиганде ( $L$ ) фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола  $R$ , и образования соответствующих радикальных продуктов,  $R'(L)M$ , состоит в получении органических предшественников, проведении реакций комплексообразования и избирательном окислении фенольной группы по схеме 1

Схема 1

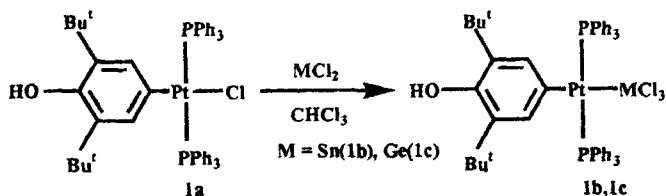


В данной части работы описан синтез и физико-химические характеристики неизвестных ранее комплексов металлов, проведено сравнение с полученными ранее соединениями, а также приведены данные спектроскопии ЭПР для соответствующих феноксильных радикалов

В настоящей работе впервые получены замещенные 2,6-ди-*трет*-бутилфенолы, содержащие в *пара*-положении ароматического кольца группировки со связью металл-металл. Синтез биядерных  $\sigma$ -арильных комплексов осуществлен с использованием реакции внедрения аналогов карбенов  $SnCl_2$  и  $GeCl_2$  по связи переходный металл-галоген в известных комплексах металлов платиновой группы

Стабильные комплексы  $Pt^{II}$  выделены и охарактеризованы (схема 2), менее устойчивые комплексы  $Pd^{II}$  удалось зафиксировать с помощью метода ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P$

Интерпретация данных спектроскопии ЯМР проведена совместно с к х н Е В Григорьевым



Соединения **1b,1c** представляют собой кристаллические вещества, устойчивые на воздухе и в растворах, причем элиминирования  $\text{MCl}_2$  не наблюдается, следовательно, реакция не является обратимой. Соединения характеризуются в растворах высокой степенью полярности связей Pt-Sn, Pt-Ge, что в первую очередь определяется природой растворителя.

Спектральные исследования, проведенные с использованием метода ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  для соединений **1b,1c** (табл. 1) показали, что с ростом полярности и координирующей способности растворителя наблюдается увеличение величины прямой константы спин-спинового взаимодействия  $J(\text{Pt-P})$ . При этом наблюдается корреляция значений  $J(\text{Pt-P})$  и диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$ , исключение составляет пиридин, характеризующийся, однако, значительной величиной донорного числа  $D_N$  по сравнению, например, с ацетоном и ацетонитрилом.

Этот факт позволяет учитывать существенный вклад координирующей способности растворителя в общий эффект его влияния на характер связей Pt-Sn, Pt-Ge в соединениях **1b,1c**. Кроме того, в неполярных растворителях (бензол, хлороформ) наблюдаются сигналы, соответствующие расщеплению сигнала ЯМР  $^{31}\text{P}$  в случае соединения **1b** на ядрах  $^{117}\text{Sr}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , а в полярных и координирующих растворителях (ацетон, ацетонитрил, пиридин) они отсутствуют. Эти данные подтверждают вывод о высокой степени полярности связи между атомом платины и атомом олова.

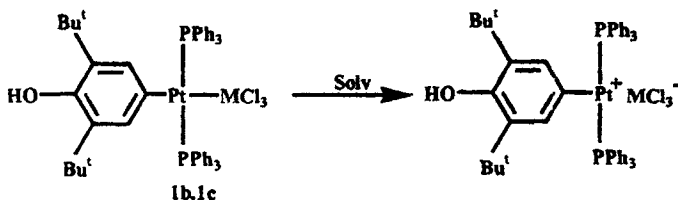
Значения  $^1J(\text{Pt-P})$ , лежащие в интервале 2880–3116 Гц, соответствуют таковым для плоских квадратных комплексов  $\text{RPtX}(\text{PPh}_3)_2$ . В спектрах ЯМР на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  соединения **1b** в хлороформе проявляется спин-спиновое взаимодействие с ядрами двух эквивалентных атомов фосфора  $^{31}\text{P}$  с  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})=471$  Гц, а в полярном ацетонитриле наблюдается только уширенный синглет с  $\Delta H=200 - 250$  Гц.

Таблица 1. Параметры спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений 1a-c  
в различных растворителях

Соединение	Растворитель	$\delta^{31}\text{P}$ , м.д.	$^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P})$ , Гц	$\text{J}(\text{Sn}-\text{P})$ , Гц	$\epsilon$	$\text{D}_\text{N}$
1a	$\text{CDCl}_3$	21,02	3196			
1b	$\text{C}_6\text{H}_6$	18.6	2880	236	2.27	
	$\text{CDCl}_3$	17.4	2882	232	4.81	
	$\text{MeCOMe}$	17.4	2903	-	20.56	17.0
	$\text{MeCN}$	17.1	3086	-	35.94	14.1
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	18.0	3116		12.91	33.1
1c	$\text{C}_6\text{H}_6$	20.9	2921	-		
	$\text{CDCl}_3$	19.6	2927	-		
	$\text{MeCN}$	19.1	3037	-		

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в полярных растворителях связи Pt-Sn, Pt-Ge в комплексах 1b,1c поляризованы настолько, что соединения существуют, по-видимому, в виде контактных ионных пар (схема 3) Растворители, обладающие достаточной координирующей способностью (высоким значением донорного числа  $\text{D}_\text{N}$ ) стабилизируют металлоорганический фрагмент с преимущественной локализацией положительного заряда на атоме Pt за счет дополнительной аксиальной координации

Схема 3



Принципиально иная картина наблюдается при переводе данных комплексов в парамагнитное состояние. Исследование процессов окисления соединений 1b,1c, а также моноядерных комплексов аналогичного строения проведено в данной работе с использованием метода ЭПР. Окисление проводили при действии  $(\text{Bu}^t\text{O})_2$  при облучении или  $\text{PbO}_2$  в бензоле, толуоле и ТГФ непосредственно в резонаторе спектрометра в вакуумированных ампулах. Параметры спектров ЭПР представлены в таблице 2.

Интерпретация данных спектроскопии ЭПР проведена совместно с к.х.н. Е.Н. Шапошниковой

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР феноксильных радикалов

(R<sup>•</sup> = 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильный радикал)

Радикал	g- фактор	a <sub>2H</sub> , мТл	a <sub>M</sub> , мТл	a <sup>31</sup> <sub>P</sub> , мТл	Литература
<sup>•</sup> RPd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	2.01	0.15	a <sup>105</sup> <sub>Pd</sub> =0.5>	1.87	**
<sup>•</sup> RPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	2.0079	0.12	a <sup>195</sup> <sub>Pt</sub> =9.4	1.6	**
<sup>•</sup> RPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br	2.0082	*	a <sup>195</sup> <sub>Pt</sub> =8.95	1.5	Данная работа
<sup>•</sup> RPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I	2.0080	*	a <sup>195</sup> <sub>Pt</sub> =8.50	1.6	Данная работа
<sup>•</sup> RPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN	2.0078	*	a <sup>195</sup> <sub>Pt</sub> =8.55	1.5	Данная работа
<sup>•</sup> RPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>3</sub>	2.01	0.12	a <sup>195</sup> <sub>Pt</sub> =7.75 a <sup>117/119</sup> <sub>Sn</sub> =1.6	1.9	Данная работа
<sup>•</sup> RSnMe <sub>3</sub>	2.01	0.1	a <sup>117/119</sup> <sub>Sn</sub> =1.5		***
<sup>•</sup> RPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl <sub>3</sub>	2.01	0.15	a <sup>195</sup> <sub>Pt</sub> =7.32	1.75	Данная работа
<sup>•</sup> RGeMe <sub>3</sub>	2.01	0.11	a <sup>73</sup> <sub>Ge</sub> =0.29		***
<sup>•</sup> RPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtPh	2.01	*	a <sup>195</sup> <sub>Pt</sub> =6.2	1.25	Данная работа
<sup>•</sup> RPt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtAr	2.01	*	a <sup>195</sup> <sub>Pt</sub> =8.85	1.5	Данная работа

в пределах ширины линий;

\*\* J.Organomet.Chem. 1980. V.188. P. C43, \*\*\* ЖОрХ 1974 Т 10 С 2257

Спектральные данные, полученные в настоящей работе, и литературные данные для уже описанных радикальных частиц свидетельствуют о распределении спиновой плотности неспаренного электрона по всей молекулярной системе комплексов, включающей органическую часть и атом металла

Свойства феноксильных радикалов, содержащих связь металл-металл, до сих пор не были изучены. Детальное исследование характеристик радикалов, образующихся из 1b,1c с помощью метода ЭПР показывает, что фрагменты -SnCl<sub>3</sub> и -GeCl<sub>3</sub> являются сильными электроноакцепторными заместителями по отношению к атому Pt. Влияние данных групп отражается существенным образом на параметрах спектров ЭПР (табл. 2). Спектральные данные, полученные для данных радикалов свидетельствуют о взаимодействии спина неспаренного электрона с двумя эквивалентными *мета*-протонами феноксильного кольца (<sup>1</sup>H), ядром <sup>195</sup>Pt, эквивалентными (ввиду *транс*-строения) ядрами <sup>31</sup>P и ядрами <sup>117/119</sup>Sn (рис. 1). Отсутствие линий в спектре ЭПР



радикала, полученного из **1c**, характеризующих расщепление на атоме  $^{73}\text{Ge}$ , связано с низким содержанием этого изотопа (7,76%), а также возможностью малых значений ширины линий. Существенное уменьшение величин констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $a_{\text{Pt}}$  и увеличение величин  $a_{\text{P}}$  для радикалов, содержащих атомы Sn и Ge, по сравнению с аналогичными характеристиками для радикала, содержащего только атом Pt, указывает на перераспределение электронной плотности в данных частицах.

Следует отметить, что на величины констант СТВ влияет не только электронное строение радикала, но и его пространственное строение, т.е. геометрические параметры. Однако в данном случае нет оснований предполагать отклонение геометрии радикальных частиц от плоскоквадратной, поскольку спектральные данные подтверждают эквивалентность атомов P. Общий анализ спектров и сопоставление с параметрами, полученными для описанных ранее радикалов такого типа, демонстрируют важный эффект. В спектрах данных частиц наблюдается значительное уменьшение констант СТВ спина неспаренного электрона с ядрами  $^{195}\text{Pt}$  ( $\Delta a_{\text{Pt}} \approx 2$  мТл) и наличие СТВ с ядром металла (Sn), что, в свою очередь, свидетельствует о передаче части электронной плотности от атома Pt к атомам Sn и Ge по механизму спин-поляризации. Этот факт обусловлен как  $\pi$ -акцепторными свойствами группировок  $-\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ), так и способностью атома Pt передавать электронную плотность (трансмиссионный эффект).



Рис. 1. Спектр ЭПР радикала, полученного из **1b** (бензол, 20 °С).

Окисление комплексов **1b, 1c** изучено также с помощью электрохимического метода (ЦВА, вращающийся дисковый Pt-электрод с кольцом). Окисление проводили в растворе  $\text{MeCN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:3) при комнатной температуре с использованием фонового электролита  $^n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ . Процесс окисления необратим, а значения  $E_{1/2}$  для комплексов **1b** и **1c** понижаются по

сравнению с исходным соединением **1a** и составляют 0,88, 0,92 и 1,14 В соответственно. Сдвиг потенциалов в менее анодную область [ $\Delta E_{1/2} = 0,26$  (**1b**) и 0,22 В (**1c**)] отражает, по-видимому, понижение энергии электрохимически активной МО комплексов за счет введения электроноакцепторных группировок SnCl<sub>4</sub> и GeCl<sub>4</sub>.

Указанные электронные эффекты оказывают влияние на кинетическую и термодинамическую стабильность радикалов со связью Pt-Sn или Pt-Ge. По данным ЭПР их устойчивость существенно отличается от таковой для диамагнитных предшественников и радикала, полученного из **1a**. В отличие от последнего, стабильность которого в твердом виде и в растворах высока, их период полураспада ( $\tau_{1/2}$ ) в растворах составляет несколько минут и уменьшается при повышении температуры. Распад радикалов сопровождается элиминированием MCl<sub>2</sub> и образованием стабильного парамагнитного комплекса Pt (схема 4). Спектрально этот процесс наблюдается в различных растворителях при различных температурах (рис. 2).

Схема 4

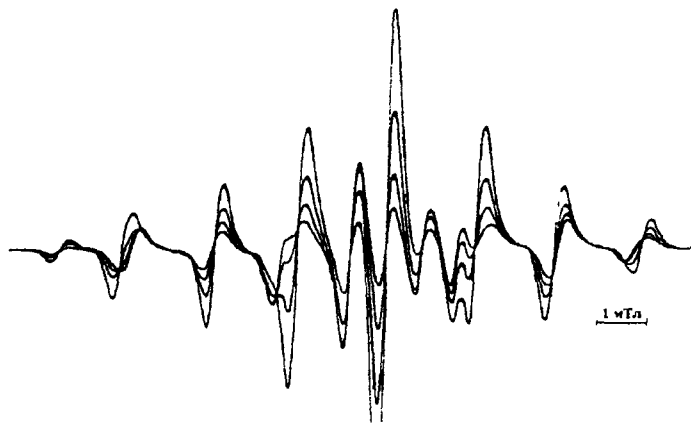
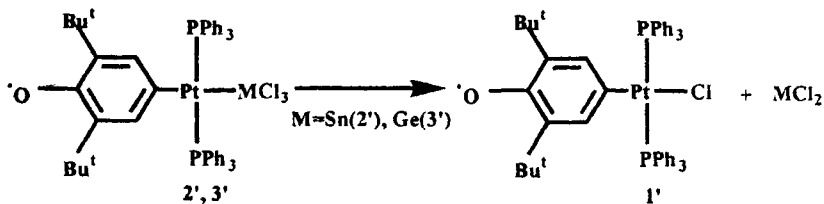


Рис. 2. Изменение спектра ЭПР радикала, соответствующее его распаду 1с по схеме 4 (бензол, 350К)

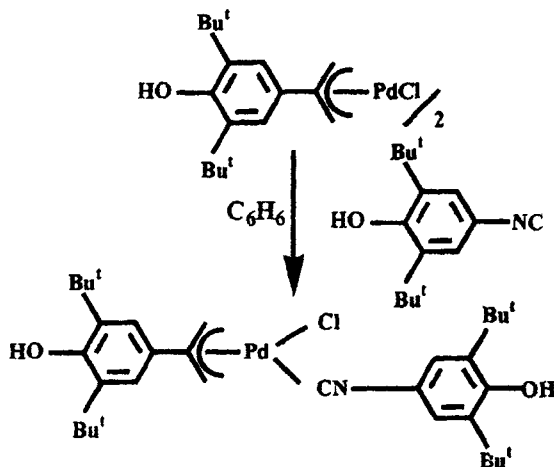
Константы скорости ( $k$ ) мономолекулярного распада радикальной частицы со связью Pt-Ge при 323, 343 и 353 К составляют 2,27, 6,24 и  $8,4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  соответственно. Энтальпия реакции элиминирования  $\text{GeCl}_2$  составляет  $10,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В случае радикала со связью Pt-Sn скорость реакции выше, что затрудняет кинетические исследования ввиду наложения сигналов

Полученные результаты позволяют заключить, что переход  $\sigma$ -арильных комплексов 1b и 1c из диамагнитного в парамагнитное состояние при окислении органического лиганда оказывает активирующее влияние на металлоорганическую группировку по внутримолекулярному механизму и приводит к существенному ослаблению связи Pt—M.

Окисление других полученных моноядерных  $\sigma$ -арильных комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  общей формулы  $\text{RPt}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$  ( $\text{R} = 3,5\text{-ди-}i\text{-пре}t\text{-бутил-4-гидроксифенил}$ ,  $\text{X} = \text{Br, I, SCN, Ph, 3,5-ди-}i\text{-пре}t\text{-бутил-4-триметилсилоксифенил}$ ) сопровождается образованием соответствующих стабильных фенокисильных радикалов. Данные спектроскопии ЭПР показывают, что введение группы  $-\text{SCN}$  в качестве лиганда X приводит к значительному уменьшению константы СТВ  $a_{\text{H}}$  до  $8,55 \text{ мТл}$  (табл. 2), что может быть связано с образованием межмолекулярных ассоциатов за счет связи Pt-N.

В ряду  $\pi$ -аллильных комплексов  $\text{Pd}^{\text{II}}$  получен первый пример моноядерного соединения с двумя фенольными группами по схеме 5

Схема 5



Однако по данным спектроскопии ЭПР окисление данного соединения может сопровождаться образованием бирадикального продукта, а также установлением равновесия монаорадикала и неокисленной формы комплекса. Спектр ЭПР представляет собой широкий слабо разрешенный сигнал с  $g$ -фактором 2,0052

### 3. Антиоксидантная активность комплексов металлов, содержащих 2,6-ди-*трет*-бутилфенол

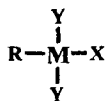
Пространственно-затрудненные фенолы представляют класс известных, широко применяемых в различных областях промышленности антиоксидантов. Их эффективность в ингибировании процессов окислительной деструкции углеводородов определяется природой группы в *para*-положении фенольного кольца. Введение различных заместителей обеспечивает стабильность образующихся фенокисильных радикалов, ответственных за механизм антиоксидантного действия фенолов.

Активность комплексов металлов с 2,6-ди-*трет*-бутилфенольными группами в лиганде  $R(L)M$ , как ингибиторов цепных радикальных процессов окисления, практически не изучена, несмотря на большое число примеров полученных к настоящему времени различных типов данных соединений.

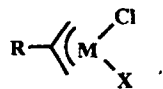
Однако принцип молекулярного конструирования этих комплексов позволяет высказать следующие предположения. Во-первых, из-за введения металла можно ожидать увеличения эффективности антиоксидантного действия фенолов вследствие более высокой стабильности образующихся радикальных интермедиатов,  $R'(L)M$ , и большего числа обратимых редокс-циклов. Во-вторых, как соединения металлов, они способны реагировать с образующимися при окислении субстратов  $R'H$  пероксильными радикалами  $R'O_2^{\cdot}$  и гидропероксидами  $R'OOH$ , проявляя двойственную функцию ускорения или торможения процесса в целом. В связи с этим комплексы металлов с 2,6-ди-*трет*-бутилфенольными группами могут обладать комплексным набором характеристик, предъявляемых к антиокислительным агентам.

В настоящей работе проведено исследование антиоксидантной активности ряда комплексов металлов  $R(L)M$ , содержащих фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола  $R$  и различающихся типом связи металл-лиганд и природой атома металла ( $\sigma$ -арильных: 1a-h,  $\pi$ -аллильных: 2a-c, салицилальдиминатов: 3a,b, порфиринов: 4a-f).

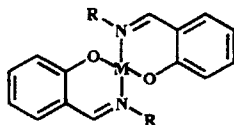
В качестве субстратов  $R'H$  выбраны структурные фрагменты липидов - Z-9-октадеценовая (олеиновая) кислота и ее метиловый эфир. Окисление этих соединений молекулярным кислородом представляет модельный процесс пероксидного окисления липидов, относится к цепным радикальным процессам, подчиняется общим закономерностям жидкофазного окисления углеводородов и включает образование нескольких изомерных гидропероксидов  $R'OOH$  в качестве основных продуктов.



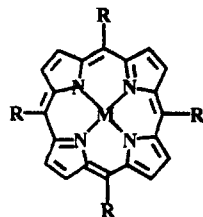
- 1  $\text{M} = \text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Y} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (a),  $\text{SnCl}_3$  (b),  $\text{GeCl}_3$  (c),  
 Br (d), I (e),  $\text{SCN}$ (f),  
 $\text{M} = \text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (g),  $\text{M} = \text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{R}$  (h),  
 $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Y} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (i)



- 2  $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}/2$  (a),  
 $\text{PPh}_3$  (b),  $\text{NR}$ (c)



- 3  $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$  (a),  $\text{Co}^{\text{II}}$  (b)



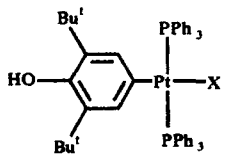
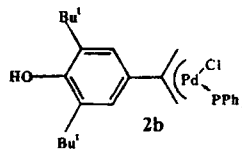
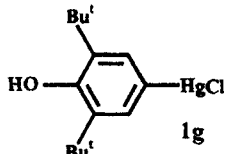
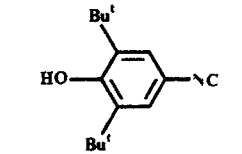
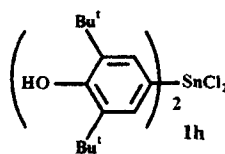
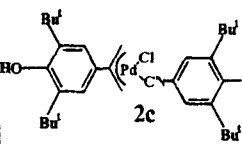
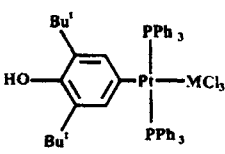
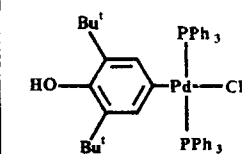
- 4  $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$  (a),  $\text{Co}^{\text{II}}$  (b),  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (c);  
 $\text{Cu}^{\text{II}}$  (d),  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (e);  $\text{Fe}^{\text{III}}$ (f)

$\text{R} = 3,5\text{-ди-}i\text{-трет-бутил-4-гидроксифенил}$

Активность соединений 1-4 как антиоксидантов процесса окисления олеиновой кислоты и ее метилолеата определяли стандартным методом определения перекисного числа, позволяющего оценить накопление гидропероксидов. Кроме того, проводили сравнение с действием соответствующих солей металлов, которые проявляют иницирующую активность, а также с действием известного антиоксиданта – 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Процесс проводили в течение 5 ч, при постоянном барботировании воздуха в термостатированной установке при различных температурах, концентрации добавок составляли 1 мМ.

Полученные кинетические кривые накопления  $\text{R}'\text{OOH}$  имеют экспоненциальный характер, что соответствует начальному участку S-образной кинетической зависимости радикального цепного процесса в соответствии с уравнением  $\text{C} = a \cdot e^{kt} + b$ , а их логарифмические анаморфозы хорошо описываются линейными функциями с коэффициентами корреляции, близкими к 1. Эти экспериментальные данные позволяют предположить, что в объеме олеиновой кислоты, которая выступает и в качестве растворителя по отношению к гидропероксиду, реакции имеют псевдопервый порядок по субстрату. Такого рода зависимости характерны для радикального цепного процесса с вырожденным разветвлением цепей. Полученные значения констант начальных скоростей  $k_i$  представлены в таблицах 3-5. Кроме того, для количественного сравнения эффекта действия добавок использовались относительные величины  $k_i/k_0$ .

Таблица 3. Константы начальных скоростей накопления гидропероксидов метилового эфира олеиновой кислоты при 50°C в присутствии  $\sigma$ - и  $\pi$ - комплексов (концентрация добавок 1мМ)\*

Соединение	$k_i \cdot 10^4 \cdot c^{-1}$	$k_i/k_0$	Соединение	$k_i \cdot 10^4 \cdot c^{-1}$	$k_i/k_0$
Без добавок	1.25±0.12	1	2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	0.25±0.06	0.20
 1. X = Cl(a), Br(d), I(e), SCN(f)	(1a) 0.37±0.09 (1d) 0.42±0.05 (1e) 0.48±0.04 (1f) 0.35±0.06	0.30 0.33 0.38 0.28	 2b	0.41±0.06	0.33
 1g	0.67±0.01	0.53	 2c	0.53±0.07	0.42
 1h	0.78±0.06	0.62	 2c	0.40±0.04	0.32
 M = Sn (1b), Ge (1c)	(1b) 0.68±0.03 (1c) 0.83±0.03	0.54 0.66	 1i	0.82±0.04	0.66
1a + SnCl <sub>2</sub> ** 1a + GeCl <sub>2</sub> ·диоксан*	0.81±0.04 0.85±0.04	0.65 0.68			

\*При  $k_i/k_0 > 1$  добавка инициирует окисление, при  $k_i/k_0 < 1$  соединение является антиоксидантом

\*\*Эквимольная смесь,  $k_i/k_0$  – отношение константы скорости накопления R'OOH в присутствии данного соединения к константе скорости в отсутствие добавок

Из данных табл 3 видно, что в ряду металлизированных непосредственно в кольцо производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенола максимальную антиоксидантную активность, сопоставимую с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом, проявляют  $\sigma$ -арильные соединения платины (1a,d-f), образующие при окислении стабильные феноксильные радикалы. Константы начальных скоростей накопления R'OOH в присутствии соединений Hg, Sn, Pd (1g-i) превышают аналогичные значения  $k$ , для комплексов Pt в среднем в 2 раза.

Из данных, полученных при изучении окисления олеиновой кислоты и метилолеата в присутствии соединений Hg и Sn (1g,h) при различных температурах, следует, что эти соединения обладают слабым ингибирующим эффектом (рис 3). Кроме того было проведено также сравнение их действия с аналогичными соединениями, содержащими фенольные группы, также с солями Hg<sup>II</sup>, Sn<sup>II</sup> и Sn<sup>IV</sup>, что полностью исключало проявление антиоксидантной активности фенольными группами.

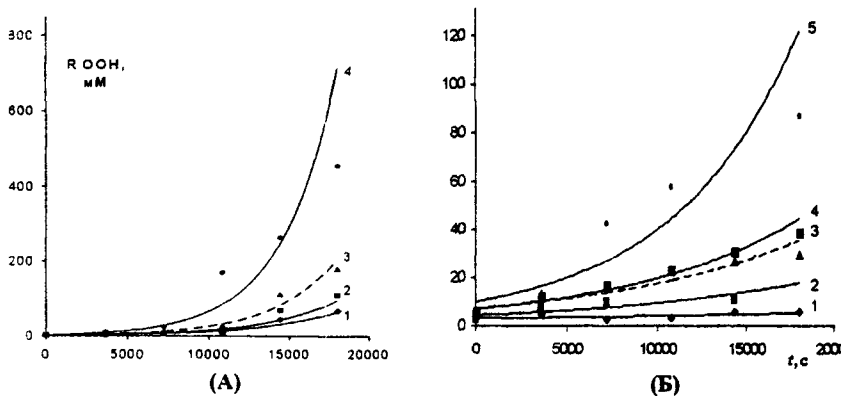


Рис. 3. Кинетические кривые накопления гидропероксидов (А) олеиновой кислоты при 65°C в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (1), 1g (2), без добавок (3), HgCl<sub>2</sub> (4), (Б) метилолеата при 50 °С в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (1); 1h (2); без добавок (3), SnCl<sub>2</sub> (4), SnCl<sub>4</sub> (5), (барботирование воздуха, концентрация добавок 1мМ)

Как видно из рис 3 а,б, эффективность соединений 1g и 1h ниже, чем в случае 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, а соли металлов ускоряют процесс. Объяснение этого факта может заключаться в распаде образующихся феноксильных радикалов, сопровождаемом гомолитическим разрывом связи С-М и приводящим к выходу ионов Hg<sup>II</sup> и Sn<sup>IV</sup> в раствор. В этом случае образующиеся в этой реакции соли металлов проявляют иницирующую активность, снижая общий эффект действия антиоксиданта. При изучении эффекта их действия следует учитывать, по-видимому, скорости двух конкурентных процессов отрыва атома Н от фенольной группы в реакции с пероксильными радикалами R'OO• и гомолиз связи С-М в реакциях с R'OO• и R'OOH.

С этой точки зрения наибольший интерес представляют "смешанные" биядерные металлоорганические соединения, в состав которых входят и атомы Pt, Sn, Ge (**1b,c**)

На основании данных табл 3 соединения **1b,c** можно отнести к ингибиторам, активность которых ниже, чем соединения **1a**. Понижение их ингибирующего действия следует объяснять, на наш взгляд, не только меньшей устойчивостью соответствующих радикалов, но и преимущественно накоплением в среде по мере расходования антиоксидантов  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{GeCl}_2$  (схема 4)

Действительно, такой вывод подтверждают и данные полученные при использовании эквимольных смесей **1a** и  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . В данном случае иницирующие добавки солей вносятся в реакционную среду в начальный момент времени, что приводит к конкурентности действия ингибитора **1a** и инициаторов и к некоторому увеличению концентрации гидропероксидов

Важно отметить, что скорости распада радикалов, образующихся из **2b,c**, как уже обсуждалось выше, составляют  $\sim 10^3 \text{ c}^{-1}$  и превышают скорости образования  $\text{R}'\text{OOH}$ . При этом реакции внедрения  $\text{MCl}_2$  по связи Pt-Cl в радикальной частице  $\text{R}'\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  также не наблюдается. Следовательно, высокая скорость распада данных радикалов обуславливает быстрое появление в реакционной смеси антиоксиданта и инициатора. В этом случае следовало бы ожидать сопоставимого эффекта действия соединений **1b,c** и смесей **1a** с  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  соответственно

Экспериментальные данные, представленные на рис 4 и в табл 3 показывают, что существует, тем не менее, некоторое отличие в константах скоростей образования гидропероксидов (т.е. в эффективности ингибирующей активности), для указанных пар добавок. Так, соединения **1b,c** проявляют более высокую антиокислительную активность, чем указанные смеси. Такое различие объясняется, по-видимому, конкуренцией двух процессов – промотированием перекисного окисления метилолеата в присутствии  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ) и установлением равновесия между антиоксидантом и соответствующим ему феноксильным радикалом

Изменение эффекта действия добавок в случае соединений **1b,c** с ингибирующего на иницирующий наглядно демонстрируют значения концентраций гидропероксидов через 1 ч и 5 ч с момента их добавления представленные на рис 4. В течение первого часа для соединений **1a-c** характерно проявление свойств антиоксидантов, обусловленное легкостью переноса атома H к пероксильным радикалам  $\text{R}'\text{OO}^{\bullet}$  и приводящее к обрыву цепи



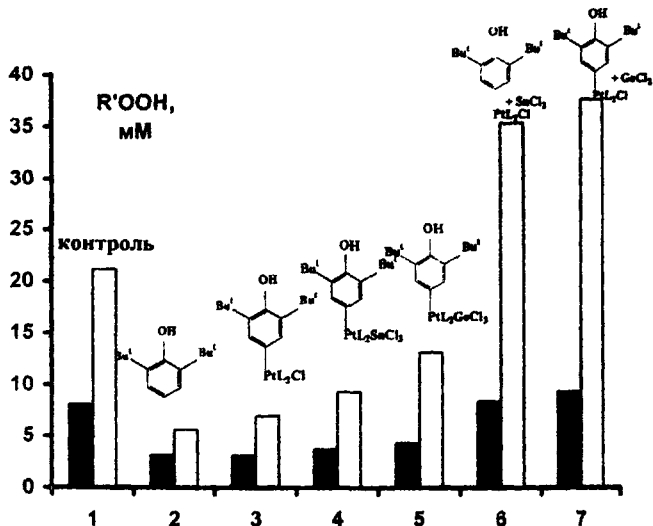


Рис. 4. Диаграмма накопления гидропероксидов метилолеата без добавок (1) и в присутствии 2,6-ди-*tert*-бутилфенола (2), 1а (3), 1b (4), 1с (5), смеси 1а и SnCl<sub>2</sub> (6), смеси 1а и GeCl<sub>2</sub> (7), заштрихованы значения концентраций после 1 ч, не заштрихованы – после 5 ч (50 °С, барботирование воздуха, концентрации добавок 1·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>, начальные концентрации гидропероксидов 3,07 – 3,12·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>)

Однако в дальнейшем расходе в данной реакции функционально активного антиоксиданта 1а сопровождается увеличением концентрации инициирующей добавки (SnCl<sub>2</sub>, GeCl<sub>2</sub>), что приводит к смене механизма действия участвующих в данном процессе частиц и, как следствие, к общему изменению эффекта действия данных соединений. В результате такой трансформации “ингибитор-инициатор” концентрации гидропероксидов в присутствии 1b,c в 1,5-2 раза выше, чем в присутствии 1а.

В случае π-аллильных комплексов Pd 2b,2c антиокислительная активность в процессе окисления метилолеата по сравнению с активностью σ-арильных комплексов несколько ниже (табл. 3), что, по-видимому, объясняется меньшей стабилизацией образующихся феноксильных радикалов. Однако влияние комплексообразования проявляется, например, в уменьшении констант скоростей накопления R'OOH по сравнению со свободным лигандом – 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксibenзонитриллом.

Таким образом, введение атомов Hg, Sn в молекулу фенола приводит к падению антиокислительной активности; соединения металлов платиновой группы, напротив, эффективно тормозят окисление субстрата. Эти данные позволяют предположить возможность использования комплексов металлов с 2,6-ди-*tert*-бутилфенолом в качестве нетривиальных агентов с инверсией эффекта действия “ингибитор-инициатор”

Большой интерес представляют антиокислительные агенты, содержащие биологически активные группы. К таким соединениям относятся, в частности, салицилальдиминаты и порфирины.

В настоящей работе изучена антиокислительная активность салицилальдиминатов  $Zn^{II}$  **3a** и  $Co^{II}$  **3b**, в состав молекул которых входят группы пространственно-затрудненного фенола, а также проведено сравнение с соответствующим лигандом - 2-(*N*-3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксифенил)иминометилфенолом на примере окисления олеиновой кислоты и метилолеата при 50 и 65 °C (табл. 4, рис. 5).

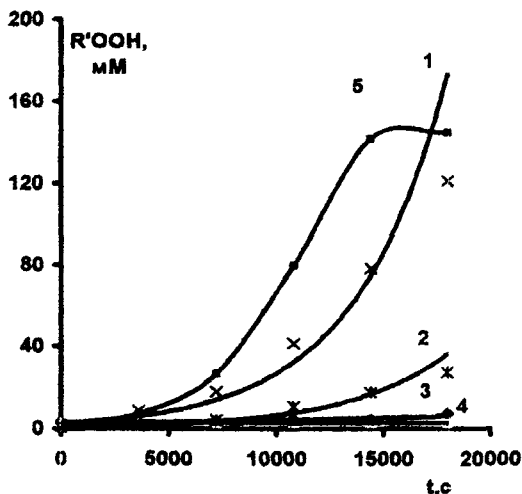


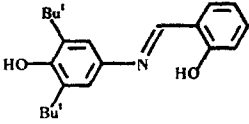
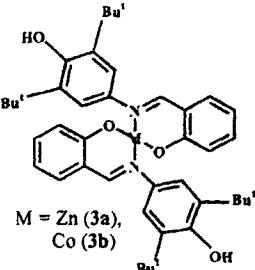
Рис. 5. Кинетические кривые накопления гидропероксидов олеиновой кислоты

без добавок (1);  
в присутствии  
2,6-ди-*трет*-бутилфенола (2),  
2-(*N*-3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-  
гидроксифенил)иминометил-  
фенола (3),  
комплекса  $Zn$  **3a** (4),  
комплекса  $Co$  **3b** (5)  
(65 °C, барботирование  
воздуха, концентрация  
добавок 1 мМ)

Как видно из рис. 5, свободный лиганд и комплекс  $Zn$  ведут себя как антиоксиданты, эффект действия которых при более высокой температуре (65 °C) существенно превышает ингибирующий эффект 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (табл. 4). Это связано, по-видимому, с двумя причинами: повышением стабильности феноксильных радикалов при образовании хелатов со связями O,N-M и отсутствием вторичных процессов, характерных для процесса деструкции самого 2,6-ди-*трет*-бутилфенола при повышении температуры.

Иная картина наблюдается при использовании комплекса  $Co$  (**3b**) в качестве добавки. В данном случае на начальном этапе окисления олеиновой кислоты наблюдается резкое увеличение скорости реакции. Однако при более глубоком протекании процесса скорость образования гидропероксидов  $R'OOH$  становится сравнимой со скоростью их распада, и кривая приобретает S-образный характер.

Таблица 4 Константы начальных скоростей накопления гидропероксидов олеиновой кислоты при 65 °С в присутствии салицилальдеминатов различных добавок (концентрация добавок 1мМ)

Соединение	$k_r \cdot 10^4 \cdot c^{-1}$	$k_r/k_0$
без добавок	2.74±0.04	1
2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	2.29±0.09	0.83
	0.37±0.07	0.14
 M = Zn (3a), Co (3b)	(3a) 0.31±0.03 (3b) 3.80±0.24	0.11 1.39

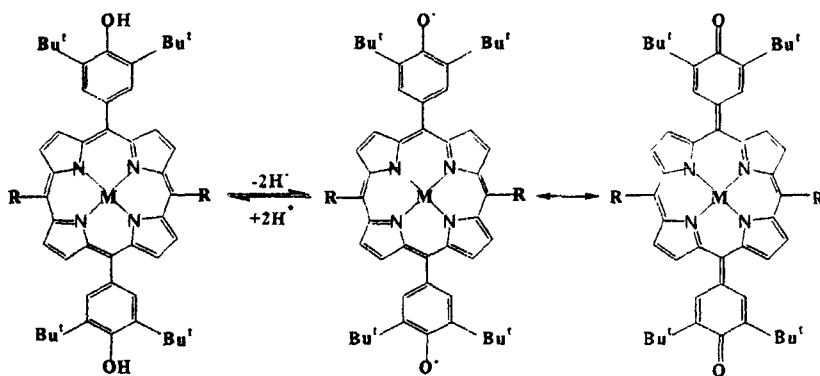
Из полученных данных следует, что комплекс Co (3b) проявляет свойства прооксиданта и приводит к увеличению скорости накопления R'OOH. Видимо, в данном случае наблюдается конкуренция между влиянием антиоксидантного фрагмента в соединении 3b и иона металла переменной валентности – Co<sup>II</sup>, наличие которого, как известно, приводит к ускорению процесса окисления в целом. Эти данные могут быть использованы при прогнозировании возможного эффекта действия подобных соединений на процесс пероксидного окисления липидов в биомембранах клеток.

В последнее время обсуждается роль олеиновой кислоты не только как составляющей липидов клеточных мембран, но и как вещества, способствующего транспорту липофильных лекарственных средств. Большие возможности имеет фармацевтическое применение порфиринов, в связи с чем важным является вопрос об их взаимодействии с основными компонентами липидного бислоя, обуславливающих их попадание через клеточные мембраны в клетки. В связи с этим исследование действия порфиринов с фенольными группами, не изученных ранее в качестве антиоксидантов, на процесс пероксидного окисления олеиновой кислоты имеет безусловную значимость.

В настоящей работе проведено сравнительное кинетическое исследование активности порфиринов как полифункциональных агентов в процессе окисления олеиновой кислоты. С целью установления роли фенольных групп и порфиринового цикла рассмотрены серии *мезо*-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-порфирина **4a** и его комплексов с  $\text{Co}^{\text{II}}$  (**4b**),  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (**4c**),  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (**4d**),  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (**4e**),  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (**4f**), а также *мезо*-тетрафенилпорфирина **5a** и его комплексов с  $\text{Co}^{\text{II}}$  (**5b**),  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (**5c**),  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (**5d**),  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (**5e**),  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (**5f**).

При окислении порфирина, содержащего четыре фенольные группы, образуется относительно стабильный бирадикал, который превращается в производное порфодиметендихинометида, дальнейшее окисление которого приводит к образованию конечного продукта - *мезо*-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-хинометид)порфириногена (схема 6). Стадии окисления обратимы и производные порфодиметендихинометида и порфириногена легко восстанавливаются до исходного порфирина.

Схема 6



Участие окисленных хиноидных форм порфирина **4a** в процессе окисления олеиновой кислоты было доказано в настоящей работе методами ИК- и УФ-спектроскопии. Изменение ИК-спектра **4a** в олеиновой кислоте в присутствии кислорода при 65 °С характеризуется уменьшением интенсивности полосы  $\nu_{\text{OH}}$  в области 3640  $\text{см}^{-1}$  (рис 6, а) и появлением полосы карбонильной группы в области 1620  $\text{см}^{-1}$ .

Переход порфирина **4a** в хиноидное производное сопровождается существенным изменением электронного спектра поглощения, при этом наблюдается уменьшение интенсивности характеристичной полосы порфирина при 426 нм (полосы  $\text{Soret}$ ) и увеличение интенсивности полосы, относящейся к производному дихинопорфодиметена при 513 нм (рис 6, б).

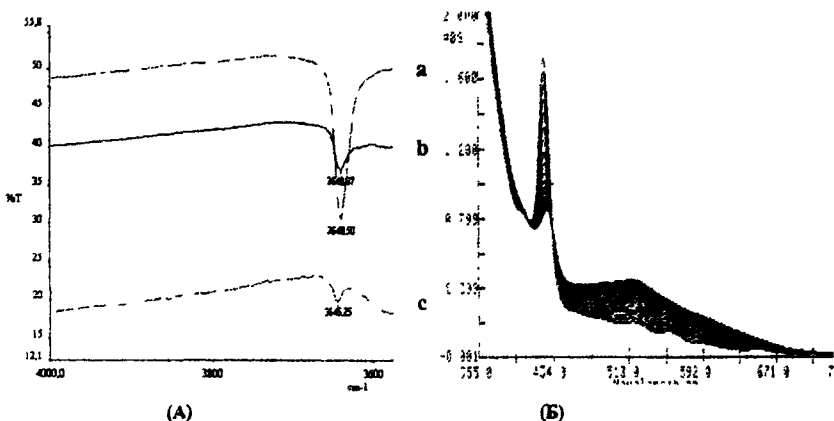


Рис. 6. Изменение (А) ИК спектра соединения 4а в олеиновой кислоте: а - спектр в начальный момент, б - через 30 мин; с - через 60 мин; (Б) спектра поглощения порфирина 4а (в присутствии O<sub>2</sub> при 65 °С в олеиновой кислоте).

Методом электронной спектроскопии поглощения определены константы скорости данной реакции при различных температурах, составляющие  $8.0 \pm 2.0$ ,  $5.90 \pm 0.40$ ,  $4.40 \pm 0.29$ ,  $3.40 \pm 0.20 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  (при 368, 348, 328, 308 К соответственно) с коэффициентами корреляции полулогарифмических анаморфоз  $0.911 + 0.979$ . Энергия активации  $E_a$  составляет  $28.07 \text{ кДж/моль}$ .

Активность порфиринов металлов в процессе окисления олеиновой кислоты зависит от природы металла, связанного с макрокольцом (табл 5). Свободное основание порфирина 4а, с фенольными группами является эффективным антиоксидантом, в то время как тетрафенилпорфирин 5а практически не влияет на процесс. Кинетические кривые накопления R'OOH в присутствии тетрафенилпорфиринов Ni, Cu и Pt 5а-е представлены на рис 7,а. Данные соединения также не оказывают существенного влияния на окисление олеиновой кислоты. Однако некоторое уменьшение концентрации R'OOH после 5 ч проведения реакции может быть объяснено разрушением гидропероксидов под действием атома металла в макроцикле. С другой стороны, фенолсодержащие порфирины Ni, Cu и Pt 4с-е действуют как эффективные антиоксиданты, эффект действия которых превышает таковой для 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и фенолсодержащего свободного основания порфирина 4а (рис. 7,б). Такой результат может быть связан со стабилизацией системы порфирина и порфодихинометена в присутствии атома металла в условиях окисления.

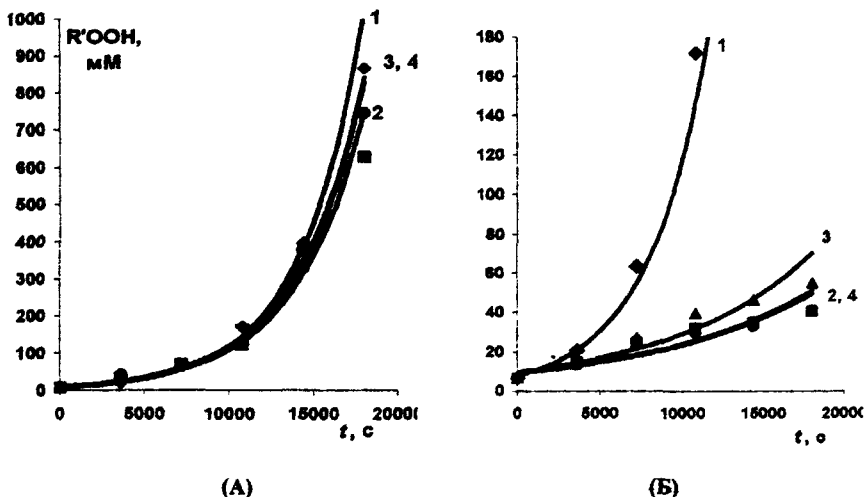


Рис. 7. Кинетические кривые накопление гидропероксидов олеиновой кислоты при 65 °С без добавок (1) и в присутствии: А - 5с (2), 5d (3), 5е (4); Б - 4с (2), 4d (3), 4е (4)

Таблица 5. Константы начальных скоростей накопления гидропероксидов олеиновой кислоты при 65 °С в присутствии порфиринов\*

Соединение (М)	$k_i \cdot 10^4 \cdot c^{-1}$	$k_i/k_0$
без добавок	$2.74 \pm 0.04$	1
2,6-ди-трет-бутилфенол	$2.29 \pm 0.01$	0.83
2,6-ди-трет-бутилфенол**	$1.38 \pm 0.03$	0.50
4a (НН)	$1.37 \pm 0.01$	0.49
4b (Co)	$3.13 \pm 0.01$	1.14
4c (Ni)	$1.19 \pm 0.04$	0.43
4d (Cu)	$1.17 \pm 0.05$	0.42
4e (Pt)	$1.21 \pm 0.04$	0.44
4f (Fe)***	$0.84 \pm 0.07$	0.31
5a (НН)	$2.81 \pm 0.02$	1.03
5b (Co)	$3.80 \pm 0.02$	1.39
5c (Ni)	$2.58 \pm 0.02$	0.97
5d (Cu)	$2.65 \pm 0.07$	0.97
5e (Pt)	$2.61 \pm 0.01$	0.95
5f (Fe)***	$3.91 \pm 0.82$	1.43

\*концентрация добавок 1 мМ; \*\* концентрация добавки 4 мМ, \*\*\*начальные 5 ч

Введение редокс-активного атома металла в макрокольцо приводит к смене эффекта данных соединений в окислении олеиновой кислоты на иницирующий, что проявляется в резком увеличении концентрации гидропероксидов R'OOH по сравнению с контрольным экспериментом в присутствии порфиринов Co (рис 8, табл. 5)

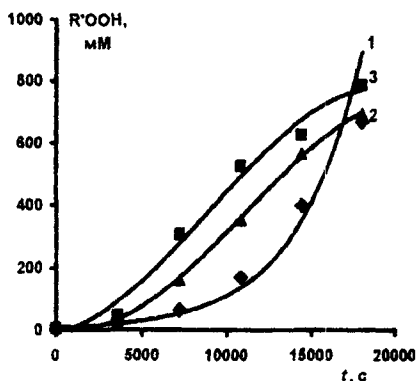


Рис. 8. Кинетические кривые накопления гидропероксидов олеиновой кислоты при 65 °С без добавок (1) и в присутствии комплексов Co 4b (2), 5b (3)

Несмотря на наличие фенольных фрагментов, соединение 4b проявляет иницирующее действие в начальный период окисления и соответствующие величины  $k/k_0 > 1$ , но ниже, чем в случае тетрафенилпорфирина Co 5b (табл 9). Затем кинетические кривые принимают S-образный вид, характерный для цепных радикальных процессов (рис 8). Это связано не только со способностью порфиринов Co активировать кислород, но и взаимодействовать с R'OOH по гомолитическому или гетеролитическому механизмам. По данным эксперимента скорость разложения гидропероксидов спустя 3 ч после начала реакции выше скорости их образования.

Необычный результат получен при изучении активности порфиринов железа (рис 9). Тетрафенилпорфирин железа 5f проявляет свойства типичного инициатора, и накопление гидропероксидов олеиновой кислоты существенно превышает таковое в эксперименте без добавок. Эффект действия порфирина 4f, содержащего фенольные группы оказывается двойственным. В первые часы выдерживания реакционной смеси данное соединение выступает как антиоксидант (рис 9,а), что свидетельствует об участии в процессе антиоксидантной части молекулы – 2,6-ди-*трет*-бутилфенольных групп и их окислении до хиноидных форм. Однако при длительном выдерживании смеси (рис 9,б) 4f ускоряет процесс, что свидетельствует об участии порфирина Fe, как активного центра в образовавшемся порфодиметене. При этом кинетические данные показывают, что действие 4f и 5f практически совпадает.

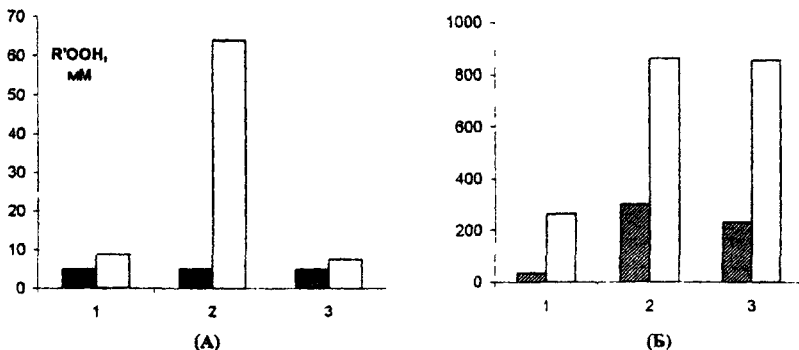


Рис. 9 Концентрации R'OOH при 65 °С без добавок (1), в присутствии 5f (2), 4f (3), (А) начальный период; (Б) реакционная смесь выдержана в течение 24 ч, (заштрихованные значения – 1ч, незаштрихованные значения – 5ч)

Результаты, свидетельствующие о том, что введение в порфириновое кольцо атома металла, не способного активировать O<sub>2</sub>, стабилизирует редокс-формы и усиливает антиоксидантное действие, позволили изучить активность свободного основания 4а в качестве антиокислительной ловушки (схема 7) в присутствии солей олова (рис 10) Этот процесс оказывается важным в случае инициированного ионами тяжелых металлов перекисного окисления липидов в клеточных мембранах

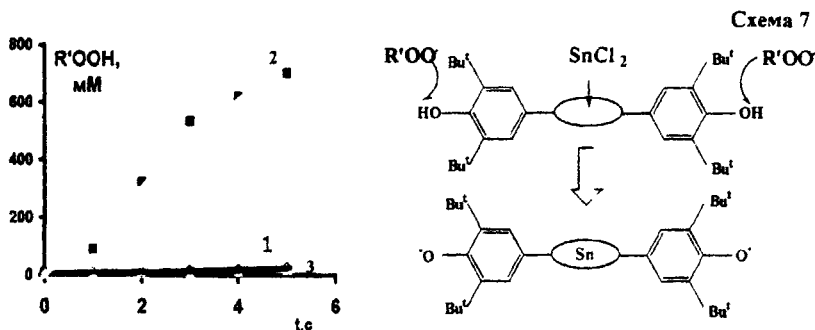


Рис. 10. Кинетические кривые накопления гидропероксидов олеиновой кислоты при 50 °С в присутствии 4а (1), SnCl<sub>2</sub> (2), эквимольной смеси SnCl<sub>2</sub> и 4а (3) (1 mM)

Свободное основание порфирина 4а эффективно тормозит образование гидропероксидов по сравнению с действием SnCl<sub>2</sub>. Величина  $k_i/k_0$ , характеризующая действие SnCl<sub>2</sub> на накопление R'OOH, составляет 12 и указывает на инициирование процесса окисления. Как видно из рис 10, смесь порфирина, содержащего фенольные группы, и SnCl<sub>2</sub> практически полностью нивелирует инициирующее действие металла, что может послужить основой для создания новых полифункциональных детоксицирующих агентов



## ВЫВОДЫ

1 Получена серия новых соединений на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов, содержащих атом металла ( $\sigma$ -арильные и  $\pi$ -аллильные соединения платины и палладия). В этом ряду синтезированы первые представители 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов, содержащих в *пара*-положении ароматического кольца связь металл-металл (Pt-Sn, Pt-Ge).

2 С помощью ЭПР и электрохимии показано, что окисление биядерных комплексов на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенола со связью Pt-Sn или Pt-Ge приводит к образованию соответствующих феноксильных радикалов, дальнейший распад которых сопровождается гомолизом связи связи металл-металл и элиминированием аналогов карбена – станилена и гермилена

3 С использованием Z-9-октадеценовой (олеиновой) кислоты и ее метилового эфира впервые изучена антиоксидантная активность комплексов металлов, содержащих фрагменты 2,6-ди-*трет*-бутилфенола ( $\sigma$ -арильных,  $\pi$ -аллильных, салицилальдиминатов, порфиринов), как ингибиторов пероксидного окисления субстратов

4 С применением электронной спектроскопии поглощения, ИК-спектроскопии и кинетических методов показано, что комплексы металлов на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов являются эффективными антиоксидантами, активность которых определяется (а) природой координирующей группировки; (б) природой металла, (в) типом связи металл-лиганд.

5 Обнаружено, что салицилальдиминаты и порфирины кобальта проявляют иницирующую активность, ускоряя процесс окисления олеиновой кислоты

6 На примере порфирина железа, содержащего 2,6-ди-*трет*-бутилфенольные группы, впервые продемонстрирована возможность смены эффекта действия комплексов металлов с антиокислительного на иницирующий

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. E.R.Milaeva, Yu.A.Gracheva, D.B.Shpakovsky, O.A.Gerasimova, V.Yu.Tyurin, V.S.Petrosyan // Oleic acid peroxidation in the presence of metalloporphyrins. *J.Porphyrins Phthalocyan.* 2003. Vol. 8. P 701-706.
2. E.R.Milaeva, D.B.Shpakovsky, V.S.Petrosyan // Polyfunctional activity of metal complexes containing 2,6-di-*tert*-butylphenol in catalytic oxidation. *Macromol.Symp.* 2003. Vol.204. P.191-204.
3. Е Р Милаева, Д.Б.Шпаковский, Е.Н.Шапошникова, Е.В.Григорьев, Н.Т.Берберова, М.П.Егоров // 2,6-Ди-*трет*-бутилфенолы и феноксильные радикалы, содержащие связь металл-металл *Известия АН, Сер.хим.* 2001. N4. С 687-690.
4. Е.Р.Милаева, Д.Б.Шпаковский, Ю.А.Грачева, Н.Т.Берберова, М.П.Егоров // Металлоорганические производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов как специфические ингибиторы окисления метилолеата. *Известия АН, Сер.хим.* 2001. N6 С 1049-1052.
5. Е.Р.Милаева, Д.Б.Шпаковский, Е.Н.Шапошникова, Е.В.Григорьев // Арильные комплексы платины на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенола В сборнике научных трудов "Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии" Изд-во ТГПУ им Л.Н.Толстого. Тула, 2000. С 76-80
6. В.С.Петросян, Д.Б.Шпаковский, Ю.А.Грачева, В.Ю.Тюрин, Е.Р.Милаева // Антиокислительные ловушки для токсичных металлоорганических соединений Новый подход к детоксификации Тезисы доклада XVIII Мечделеевского съезда по общей и прикладной химии Казань, 2003 Т.2. С 169
7. D.B.Shpakovsky, E.N.Shaposhnikova, T.S.Bokova, Yu.A.Gracheva, E.R.Milaeva, M.P.Egorov // The elimination of stannylene and germilene from the phenoxy radicals containing Pt-Sn and Pt-Ge bonds. *International Conference "Reaction Mechanisms and Organic Intermediates"* Book of Abstracts. Saint-Petersburg, 2001 P 204.
8. Ю.А.Грачева, Д.Б.Шпаковский, Е.Н.Шапошникова, Е.Р.Милаева // Антиоксидантная активность металлоорганических производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов. Тезисы доклада X Международной Чугаевской конференции по координационной химии Ростов-на-Дону, 2001 С 188
9. Е.Н.Шапошникова, Д.Б.Шпаковский, Е.Р.Милаева / Тезисы доклада Международной конференции "Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия" (III Разуваевские чтения) Нижний Новгород, 2000 С 129

Подписано в печать 17 03 2004 года. Заказ № 26  
Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации  
Химического факультета МГУ.

0200

РНБ Русский фонд

2006-4

9399

05.11.04