

6. *Hotze A. C. G., Chen Y., Hambley T. W. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. P. 1035—1039.
7. *Natile G., Coluccia M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. Vol. 216—217. P. 383—410.
8. *Kalinowska-Lis U., Ochocki J., Matlawska-Wasowska K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. P. 1328—1345.
9. *Pneumatikakis G.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1980. Vol. 46, № 6. P. 243—247.
10. *Морозова С. Е., Демидов В. Н., Кузнецова Т. В. и др.* // XXII Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии: Тез. докл. Кишинев, 2005. С. 440—441.
11. *Ronald A. H., William G. F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. P. 923—926.
12. *Воробьев А. Н., Гапоник П. Н., Петров П. Т.* // *Вестці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2003. № 2. С. 50—53.
13. *Корень А. О., Гапоник П. Н.* // *ХГС.* 1990. № 12. С. 1643—1647.
14. *Гапоник П. Н., Каравай В. П.* // *ХГС.* 1985. № 10. С. 1422—1424.
15. *Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра.* М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1812, 1814.
16. *Voitekhovich S. V., Serebryanskaya T. V., Lyakhov A. S. et al.* // *Polyhedron.* 2009. Vol. 28. P. 3614—3620.
17. *Dhara S. C.* // *Indian J. Chem.* 1970. Vol. 8. P. 193—194.
18. *Connors T. A., Jones M., Ross W. et al.* // *Chem. Biol. Interact.* 1972. Vol. 5. P. 415—424.
19. *Lock C. J. L., Zvagulis M.* // *Acta Cryst.* 1980. Vol. B36. P. 2140—2142.
20. *Lock C. J. L., Zvagulis M.* // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20. P. 1817—1823.
21. *Rakic G. M., Grguric-Sipka S., Kalucerovic G. N. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. Vol. 44. P. 1921—1925.
22. *Budzisz E., Malecka M., Nawrot B.* // *Tetrahedron.* 2004. Vol. 60. P. 1749—1759.
23. *Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск., 2008. Вып. 4. С. 119—125.
24. *Engelger C., Hutton A. T., Thornton D. A.* // *J. Mol. Struct.* 1978. Vol. 44. P. 23—30.
25. *Beusichem M. V., Farrell N.* // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. P. 634—639.
26. *Holford J., Sharp S. Y., Murrer B. A., Abrams M., Kelland L. R.* // *Br. J. Cancer.* 1998. Vol. 77. P. 366—373.

УДК 547.256.2

Ю. А. ПИСКУН,
Л. В. ГАПОНИК, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ ВЫСШИХ МАГНИЙАЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ, КРИОСКОПИИ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ВВЕДЕНИЕ

Магнийалюминийалкилы (МАО) являются перспективными реагентами органического и металлоорганического синтеза вследствие наличия в молекулах этих соединений двух различных металлов, алкильные соединения которых обладают высокой реакционной способностью. В каталитических

системах Циглера — Натта использование МАА в качестве компонентов катализатора приводит к получению сверхвысокомолекулярных стереорегулярных полимеров и сополимеров. Активность катализатора и молекулярная масса полимера зависят от соотношения магния и алюминия в МАА [1—5]. Кроме того, МАА с высоким содержанием диалкила магния эффективны в синтезе катализатора анионной полимеризации ε-капролактама [6]. Специфику реакционной способности МАА по отношению к различным классам соединений и в катализе (синтез полимеров) обуславливает то обстоятельство, что они занимают промежуточное положение между алкилалюминатами щелочных металлов и димерными триалкилами алюминия.

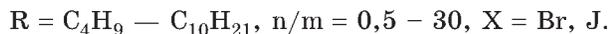
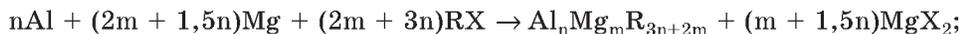
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводили в атмосфере сухого и чистого аргона. МАА получали взаимодействием металлического алюминия и магния с иодистыми и бромистыми алкилами в парафиновых углеводородах или циклогексане по методике, описанной в работе [7]. Подготовка исходных веществ, проведение химического и газохроматографического анализа приведены в работе [8], а все операции по жидкостной хроматографии (ЖХ) — в работе [9]. Криоскопические исследования проводили в бензоле.

ПМР спектры МАА в дейтеробензоле получены на спектрометре Varian HA-100. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{27}Al МАА получены на приборах Bruker WM-360 (рабочая частота 90,56 МГц в дейтеробензоле, химические сдвиги определены с точностью $\pm 0,025$ м. д.) и Bruker WP-200SV (рабочая частота 52,148 МГц, химические сдвиги широких сигналов ^{27}Al определены с точностью ± 3 м. д. относительно внешнего стандарта — гексааквакомплекса алюминия (водный раствор хлорида алюминия)) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнийалюминийалкилы синтезировали по разработанному в НИИ ФХП БГУ методу [2, 7] по реакции:



В результате синтеза получают углеводородные растворы высших МАА, которые характеризуются стабильностью и сохраняют свою активность в течение нескольких лет, а высокая растворимость комплексов позволяет в любых требуемых пределах концентрировать растворы либо разбавлять их, что значительно упрощает использование МАА в различных полимеризационных процессах.

Физико-химические исследования растворов этих соединений затруднены за счет быстрого обмена радикалов и превращения этих комплексов друг в друга, т. е. существует следующее равновесие:



При изучении растворов различных комплексов МАА в толуоле методом жидкостной хроматографии было показано [9], что они диссоциируют на мономеры AlR_3 , MgR_2 и $AlMgR_5$:



где $n = 1 - 4$, $m = 1, 2$, $R = C_4H_9 - C_{10}H_{21}$.

Криоскопические исследования МАА в бензоле показали, что степень диссоциации увеличивается с ростом длины алкильного радикала в комплексе и является функцией состава (n и m) комплексов. Следует отметить, что в отличие от комплексов низших алюминийалкилов состава 1:1, которые находятся в димерном состоянии, высшие МАА эквимолекулярного состава имеют мономерное строение. Для комплексов другого состава найденные величины молекулярных масс занижены по сравнению с вычисленными, что, очевидно, связано с их диссоциацией в бензоле. К подобным выводам привело и изучение спектров ЯМР C^{13} магнийалюминийалкилов. Например, спектр комплекса $MgAl(C_7H_{15})_5$ в дейтеробензоле (рис. 1) имеет семь отчетливо разделенных линий, что свидетельствует об эквивалентности всех гептильных групп, обусловленной их быстрым обменом [10]. Химический сдвиг α -метиленовых углеродов имеет усредненное значение (10,62 м. д.) между характерными для высших алюминий — (10,9—11,5 м. д.) [11] и магнийалкилов (~ 9 м. д.) [12]. Спектры соединений с $Mg > Al$ более сложные, сигналы уширены, по-видимому, из-за возрастающей вязкости растворов. Происходящий в этом случае межмолекулярный обмен алкильными группами идет

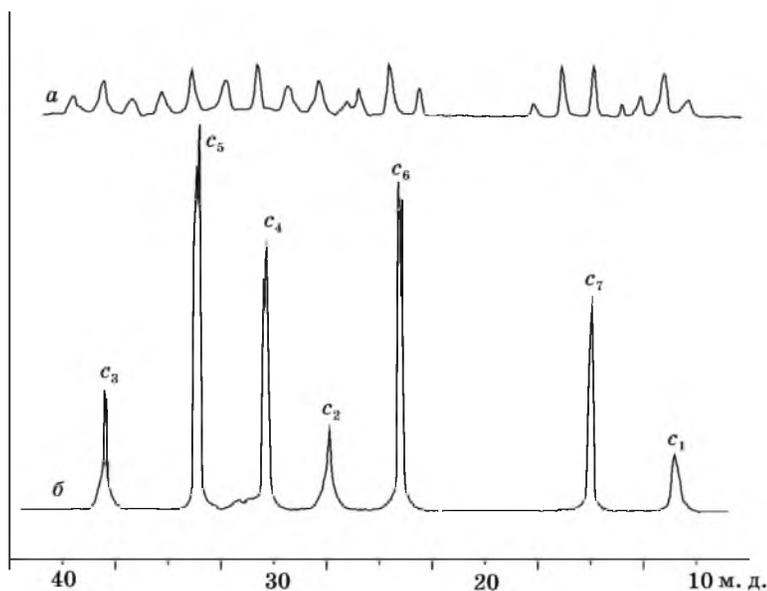


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C $MgAl(C_7H_{13})_5$ в C_6H_6 :
а — при неполном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами; б — при полном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами

медленно во временной шкале ЯМР, однако достаточно быстро для того чтобы диалкилмагний находился в растворе.

Спектры ПМР менее информативны из-за плохого разрешения, связанного с протеканием обменных процессов и наличием в комплексах двух различных металлов [13], однако могут быть использованы в ряде случаев для идентификации индивидуальных соединений, например $\text{MgAl}(\text{C}_5\text{H}_{11})_5$ (рис. 2).

Интересные данные получены при исследовании МАА методом ЯМР ^{27}Al , чувствительным к изменению координационного числа алюминия, а также симметрии ближайшего окружения благодаря наличию квадрупольного момента ядер ^{27}Al [14, 15]. В спектрах всех комплексов МАА имеется одиночный, очень широкий сигнал (7,5—15 тыс. Гц) (рис. 3, а), свидетельствующий, что атом алюминия находится в окружении с низкой симметрией и большим градиентом электрического поля [14].

Химические сдвиги ^{27}Al находятся в области, характерной для четырехкоординированного алюминия [15]. Ширина сигнала (7,5 тыс. Гц) комплекса $\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$ (без растворителя) и его положение (50 м. д.) соответствует ширине (7,5 тыс. Гц) и положению (60 м. д.) сигнала димера $\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3$, что является подтверждением сходства их строения. Изменение отношения n/m в МАА еще более уширяет сигналы ($\text{Mg}_2\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_7$ — 9 тыс. Гц, $\text{MgAl}_3(\text{C}_7\text{H}_{15})_{11}$ — 15 тыс. Гц) и делает их малоинформативными. Разбавление комплекса ($\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$ углеводородными растворителями ($\cong 0,5$ моль/дм³) также приводит к уширению сигнала — небольшому в случае гептана (до 8 тыс. Гц) и значительному в случае бензола ($\cong 13$ тыс. Гц). Применение процедуры сужения линий позволило выявить сигналы, которые не видны в обычном спектре из-за перекрывания широких линий, а также некоторую разницу в поведении МАА в парафиновом и ароматическом углеводородах (рис. 3, б).

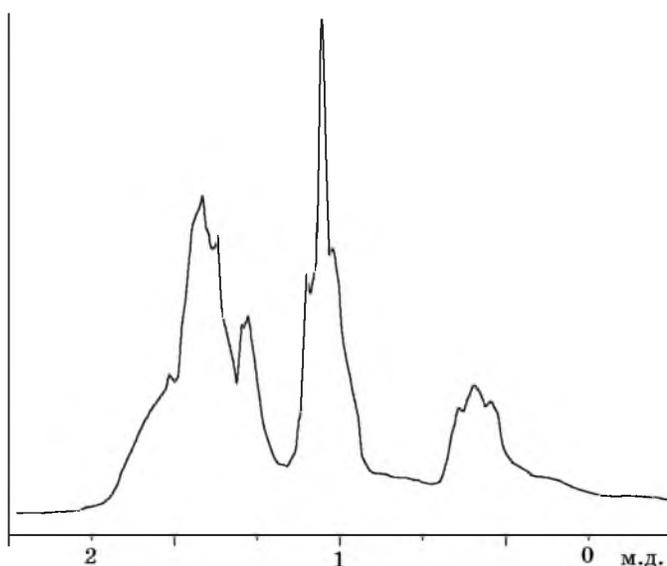


Рис. 2. Спектр ПМР $\text{MgAl}(\text{C}_5\text{H}_{11})_5$ в бензоле

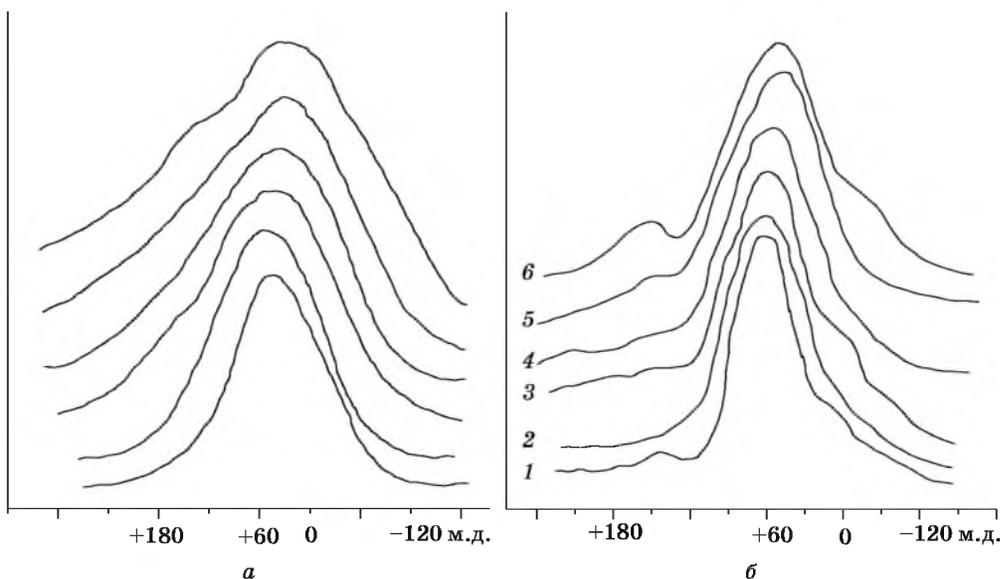


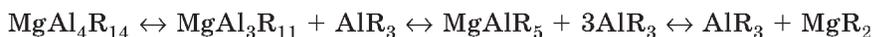
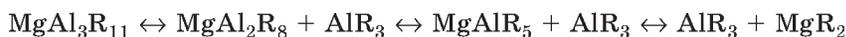
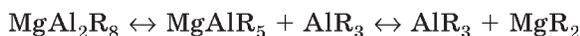
Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al магнийалюминийалкилов, полученные без применения процедуры сужения линий (а) и с применением этой процедуры (б): MgAlR_5 без растворителя (1), Al_2R_6 без растворителя (2), MgAlR_5 в гептане (3), Mg_2AlR_7 в октане (4), MgAlR_5 в бензоле (5), $\text{MgAl}_3\text{R}_{11}$ в октане (6), где $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{15}$

Спектры ЯМР ^{27}Al индивидуального $\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$ и растворенного в гептане подобны и, помимо основных линий тетракоординированного алюминия (61 и 55 м. д.), характеризуются наличием сигналов в области для гексакоординированного алюминия [15], свидетельствуя об участии некоторых атомов алюминия в дополнительной координации. В бензоле спектр упрощается и имеет только линии тетракоординированного алюминия, что также подтверждает диссоциацию ассоциированных МАА в бензоле.

Более детальное изучение растворов комплексов МАА различного состава в толуоле методом жидкостной хроматографии показало, что диссоциация облегчается с ростом длины алкильного радикала (см. табл.). Комплекс $\text{MgAl}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_8$ диссоциирует ступенчато на AlMgR_5 , который в свою очередь образует AlR_3 и MgR_2 . Напротив, комплекс $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_{13}$ в толуоле диссоциирует на AlMgR_5 и его димер с массами 285 и 654 соответственно (вычислено 337 и 674). При исследовании комплекса эквимольного состава $\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$ на полистирольных гелях получен как унимодальный пик, соответствующий AlMgR_5 , так и полимодальные пики, соответствующие AlR_3 и MgR_2 .

Следовательно, результаты исследования высших МАА методом ЖХ хорошо коррелируют с данными криоскопического анализа. Учитывая, что эти два метода отличаются по температурам проведения процесса, понятна более глубокая диссоциация исходных комплексов МАА в условиях проведения

жидкостной хроматографии. Степень диссоциации магнийалюминийалкилов является функцией состава (n и m) и длины алкильного радикала:



**Результаты криоскопического и хроматографического исследования
 высших магнийалюминийалкилов**

№ п/п	Соединение	R	M _{теор}	M _{жх}	M _{кр}
1	Mg ₂ Al ₃ R ₁₃	C ₄ H ₉	872	830	
	Mg ₂ Al ₂ R ₁₀		674	654	
	MgAlR ₅		337	285	
	AlR ₃		182	173	
2	MgAl ₂ R ₈	C ₅ H ₁₁	647		419
	MgAlR ₅		406		
3	MgAlR ₅	C ₇ H ₁₅	547	520	551
	MgR ₂		223	224	
	AlR ₃		324	310	
4	MgAl ₂ R ₈	C ₇ H ₁₅	872	870	610
	MgAlR ₅		547	530	
	MgR ₂		223	222	
	AlR ₃		324	346	
5	MgAl ₃ R ₁₁	C ₈ H ₁₇	1351	1350	852
	MgAl ₂ R ₈		984	945	
	AlR ₃		367	324	
	MgR ₂		251	232	
6	MgAl ₂ R ₈	C ₁₀ H ₂₁	1208	1198	896
	MgAlR ₅		758	758	
	AlR ₃		454	460	
	MgR ₂		304	312	
	(AlR ₃) ₂		908		

Таким образом, комплексы магнийалюминийалкилов Al_nMg_mR_{3n+2m}, R = C₄H₉ – C₁₀H₂₁, n/m = 0,5—30) в ароматических углеводородах диссоциируют на мономеры AlR₃, MgR₂ и AlMgR₅, что подтверждается методами жидкостной хроматографии, криоскопии и спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁷Al.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kostjuk S. V., Lesnyak V. P., Gaponik L. V. et al. // In: Chemical problems of the development of new materials and technologies, Minsk, BSU, 2003. С. 327—339.
 2. Габоник Л. В., Мардыкин В. П., Гавриленко В. В. // Металлоорганическая химия. 1990. Т. 3, № 2. С. 249—258.

3. *Gaponik L. V., Antipova A. M., Morozova T. K. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. Vol. 38. P. 1975—1985.
4. *Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* // *Журн. прикл. химии.* 2004. Т. 77, № 2. С. 299—301.
5. *Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* // *Высокомолек. соед. Серия А.* 2007. Т. 49, № 4. С. 618—624.
6. *Пискун Ю. А., Василенко И. В., Костюк С. В. и др.* // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* 2007, № 3. С. 29—34.
7. *Гапоник Л. В., Мардыкин В. П.* // *Журн. общей химии.* 1985. Т. 55, № 6. С. 1341—1345.
8. *Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Морозова Т. К.* // *Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук.* 1987. № 2. С. 67—71.
9. *Антипин Л. М., Шмидель Л. Е., Ларионов О. Г. и др.* // *Металлооргани. химия.* 1990. Т. 3, № 6. С. 1279—1282.
10. *Леви Г., Нельсон Г.* *Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков.* М.: Мир, 1975. 295 с.
11. *Панасенко А. А., Халилов Л. М., Кучин А. В. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1980. № 11. С. 2652—2655.
12. *Муслухов Р. Р., Халилов Л. М., Панасенко А. А.* // *Всесоюз. конф. по металлургической химии: Сб. тез. докл. Уфа, 1985. Ч. 1.* С. 70.
13. *Бреслер Л. С., Кульвелис Ю. И., Лубнин А. В.* // *Журн. общей химии.* 1984. Т. 54. Вып. 6. С. 1306—1312.
14. *Кидд Р. Г.* // *Успехи химии.* 1973. Т. 42. Вып. 11. С. 1943—1975.
15. *Hiroki H., Shirio F.* // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 10. P. 3467—3473.

УДК 541.15:547.475.2

С. Д. БРИНКЕВИЧ, О. И. ШАДЫРО

ВЛИЯНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИГЕНИРОВАННОГО ЭТАНОЛА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Аскорбиновая кислота (АК) является одним из важнейших регуляторов свободнорадикального гомеостаза в организме человека. Она выступает ко-фактором гидроксилас и монооксигеназ, вовлеченных в синтез коллагена, карнитина, желчных кислот и нейротрансмитеров, а также детоксикацию ксенобиотиков [1]. За счет способности акцентировать активные формы кислорода в водной фазе и восстанавливать радикалы жирорастворимых антиоксидантов, в первую очередь токоферола, АК предотвращает свободнорадикальное повреждение биосистем [2]. Поэтому она широко используется в медицине для профилактики и лечения вирусных, онкологических, сердечно-сосудистых, нейродегенеративных и других заболеваний, сопровождающихся гиперпродукцией активных форм кислорода и активацией перекисного окисления липидов (ПОЛ) [1, 3]. В то же время в ряде исследований, проведенных на клеточных культурах и животных, было показано, что АК