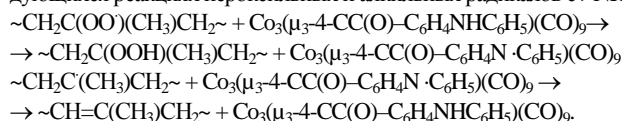


Кластер кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ в катализе обрыва цепей окисления полипропилена

Г.А. Ковтун, В.А. Плужников, С.А. Циганков, Г.Ф. Пустарнакова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления твердого полипропилена кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ при 120 °С. Обоснован механизм катализа, который реализуется в чередующихся реакциях пероксильных и алкильных радикалов с >NH и >N-группами лиганда:



Химия кластерных соединений металлов – новое направление современной химии, интенсивно развивающееся на стыке координационной химии, катализа, химии высокомолекулярных соединений, физики наноразмерных систем, молекулярной биологии, других областей науки [1–3].

В работах [3–7] описаны первые примеры катализа стадий обрыва цепей в процессах жидкофазного окисления органических соединений кластерами переходных металлов (безлигандных, молекулярных) с различным составом и строением металлоостова. Продолжая эти исследования, нами впервые обнаружен катализ стадии обрыва цепей окисления твердого изотактического полипропилена (ППИ) кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ (I), ведущий к длительному торможению радикально-цепного процесса окисления этого полимера.

Кластер (I) синтезировали согласно данным работ [8, 9]. Элементный анализ (С, Н, N, Co) и ИК-спектры растворов полученного соединения в CCl_4 соответствовали формуле (I). Так, валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1585 \pm 2$ (1586 см^{-1} [9]). Структурные особенности кластерных соединений общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ ($R = \text{H}$, алкил, арил и др.) (рис. 1) изложены в обзоре [10]. Над тремя атомами кобальта равностороннего треугольника $\text{Co}_3(\text{CO})_9$, расположен sp^3 -гибридизованный атом углерода. Три атома кобальта связаны с ним простыми $\text{Co}-\text{C}$ -связями, направленными под углом 60° к плоскости треугольника. Тетраэдрическое окружение атома углерода несколько искажено, поскольку углы $\text{Co}-\text{C}-\text{Co}$ составляют в среднем 80° . Все атомы электронно, а также координационно насыщены, кластерная группировка $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ диамагнитна [10].

В качестве субстрата окисления использовали твердый ППИ ($M = 2,6 \cdot 10^3$, степень кристалличности – 0,65, зольность – 0,1 %). Носителями цепей окисления ППИ являются алкильные R ($\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$) и перок-

сильные радикалы $\text{POO}\cdot$ ($\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{OO}\cdot)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$) [11]. Скорость окисления образцов ППИ измеряли волюмометрически по поглощению кислорода (методика [11, 12]). В качестве термического инициатора цепей окисления (120 °С) использовали пероксид изопропилбензола [11]. Подготовка образцов ППИ для исследований описана в работе [13]. К 1,0–1,8 г полимера приливали расчетное количество бензольного раствора инициатора и кластера кобальта (20–25 °С). Полученный таким образом образец ППИ перемешивали в агатовой ступке для лучшего распределения реагентов и затем сушили при комнатной температуре (давление 0,01 МПа). Время, необходимое для полного удаления бензола из ППИ, оценивали по изменению спектра ЭПР стабильного нитроксильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила) согласно данным работы [14]. Для наших опытов оно составляло $\approx 1,5$ ч.

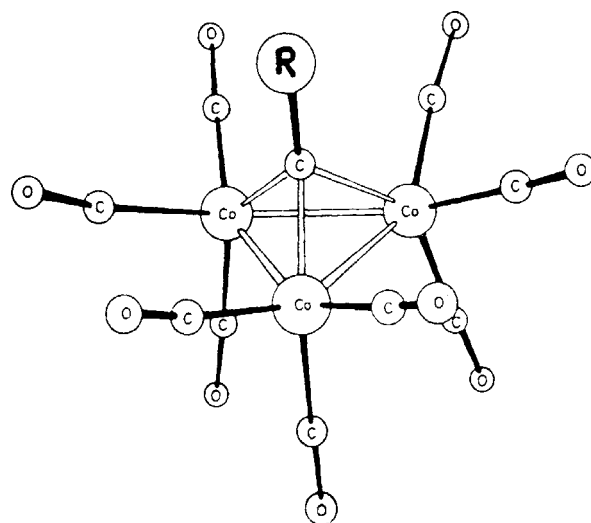


Рис. 1. Структурная формула кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ [10]

Кластер кобальта(I) при его начальных концентрациях 10^{-3} – 10^{-4} моль/кг ингибирует авто- (рис. 2) и инициированное окисление ППИ (рис. 3).

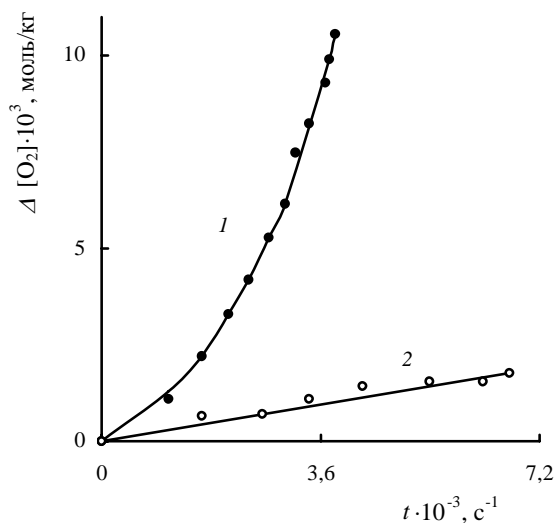


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при автоокислении ППИ в отсутствие (1) и в присутствии $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/кг кластера кобальта (2); $P_{O_2} = 0,1$ МПа, 120°C

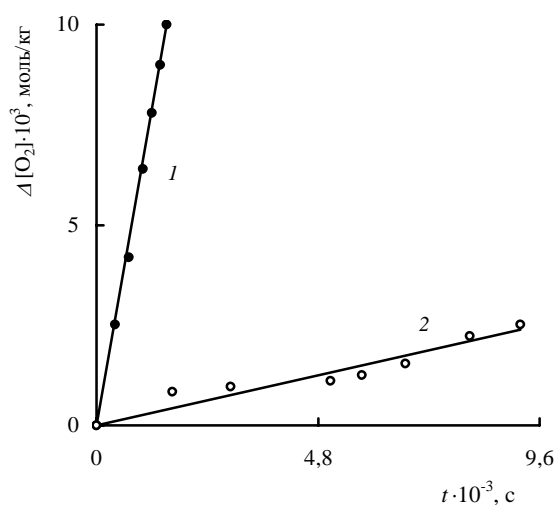


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении ППИ в отсутствие (1) и в присутствии $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг кластера кобальта (2); $W_i = 8,2 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), $P_{O_2} = 0,1$ МПа, 120°C

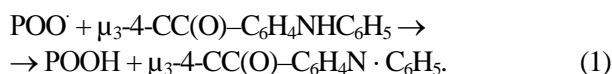
При парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 0,01$ МПа наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления полимера $f = \tau W / [I]_0 = 36 \pm 6$, где τ – теоретический период индукции однократного обрыва цепей окисления ППИ кластером, рассчитанный при $f = 2$ [9]; $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ (моль/(кг·с)) – скорость инициирования цепей пероксидом изопропилбензола (начальная концентрация инициатора – $4,9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, 120°C) [11]. Следовательно, исследуемый кластер кобальта(I) каталитически (многократно) участвует в обрыве цепей окисле-

ния. Характерно, что с уменьшением парциального давления кислорода ($P_{O_2} < 0,12$ МПа) параметр f возрастает (таблица).

Брутто-стехиометрические коэффициенты реакций обрыва цепей окисления твердого ППИ кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-}4\text{-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), 120°C)

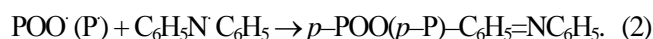
P_{O_2} , МПа	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10	0,12
f	36 ± 8	27 ± 5	12 ± 3	$7,1 \pm 0,9$	$4,4 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,6$

Основным реакционным центром в молекуле кластера(I) является NH-группа лиганда $\mu_3\text{-}4\text{-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$:



Подтверждением именно такого направления реакции (1) является обнаружение методом ЭПР короткоживущих N-центрированных радикалов (окисление проводили в термостатированном реакторе-ампуле, помещенном в резонатор прибора EX-2542 при 50°C ; инициатор – азо-бис-изобутиронитрил [12]), а также накопление пероксидов (метод иодометрии [11, 12]). Использование γ -излучения изотопом ^{60}Co – источник свободных радикалов в системе $\{I - O_2 - \text{матрица адамантана} (-30^\circ\text{C})\}$ – позволило наблюдать изотропные спектры ЭПР N-центрированных радикалов (предположительно аминильных) и оценить характерную для них константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $a_N \approx 14,5$ э, а также фактор $g \approx 2,003$. В спектрах ЭПР не наблюдается сверхтонкого взаимодействия с ядром кобальта, которое могло бы свидетельствовать о дополнительной делокализации неспаренного π -электрона N-центрированного радикала по этому ядру. Использование матрицы адамантана обусловлено тем, что в ней затруднены поступательная диффузия и гибель свободных радикалов, но возможно их быстрое вращение – одно из главных условий экспериментального получения изотропных спектров ЭПР.

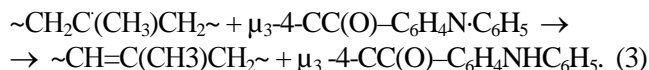
Согласно выводам работ [11, 15], аминильные радикалы, образующиеся при инициированном окислении карбоцепных полимеров свободными ароматическими аминами, рекомбинируют как с пероксильными, так и с алкильными радикалами, давая в обрыве цепей неактивные молекулярные продукты, например



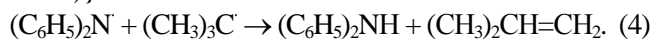
В соответствии с реакциями (1) и (2) стехиометрический коэффициент f должен быть равным двум. Нами экспериментально получено $f \gg 2$ (таблица).

Этот необычный факт можно объяснить следующим. Со снижением парциального давления кислорода в окисляемом твердом ППИ доля алкильных радикалов P' всегда возрастает, так как $([P'] / [\text{POO}]) \sim (1/P_{O_2})$

[11]. При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта по реакции кросс-диспропорционирования:



Экспериментальным подтверждением протекания реакции типа (3) является образование дифениламина (метод фотоколориметрии [12]) и изобутилена (метод газожидкостной хроматографии [12]) в модельной системе $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} - (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{абсолютный бензол} - 50^\circ\text{C}\}$:



В этих опытах источником радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ нами использовано термическое расщепление тетрафенилгидразина (методика [16]), а радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ – фотохимическое расщепление азо-бис-трет-бутанала [12]. Так, при скорости инициирования трет-бутилалкильных радикалов $5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) за 58 мин опыта получено $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л дифениламина и $\sim 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л изо-бутилена.

Следовательно, из чередующихся стадий (1) и (3) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления твердого полимера исследуемым кластером кобальта ($f \gg 2$), а реакции типа (2) ведут к необратимому расходованию этого своеобразного катализатора (его дезактивация).

В отличие от кластера кобальта(I) аналог его свободного лиганда $4\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$ (II) однократно (стехиометрически) обрывает цепи окисления ППИ. Так, при скорости инициирования $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с) для исследуемого свободного амина(II) величины $f = 1,9 \pm 0,4$ и $1,6 \pm 0,5$ при парциальных давления кислорода 0,02 и 0,1 МПа соответственно (120°C).

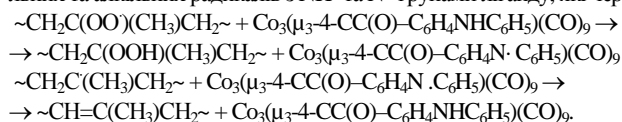
Таким образом, изложенные выше результаты дают новые факты существования перспективной области исследования кластеров металлов, активно развиваемого направления современной химии – в качестве ингибиторов окисления каталитического (многократного) действия в актах обрыва цепей окисления карбоцепных полимеров.

Кластер кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення поліпропілену

Г.О. Ковтун, В.О. Плужніков, С.А Циганков, Г.Ф. Пустарнакова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення поліпропілену кластером кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ при 120°C . Обґрунтовано механізм каталізу, який реалізується в реакціях пероксильних та алкільних радикалів з NH- та N'-групами ліганду, які чергуються:



Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (грант 03.07/002).

Література

1. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Наука, 1987.
2. Моисеев И.И., *Успехи химии*, 1999, **59**(12), 1931–1959.
3. Ковтун Г.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 10–17.
4. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Там же*, 2001, (7), 16–17.
5. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотнокова Н.И., *Там же*, 2001, (7), 18–20.
6. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Доп. НАН України*, 2001, (8), 153–157.
7. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 23–25.
8. Seyferth D., Hallgren J.E., Hung P.L.K., *J. Organometal. Chem.*, 1973, **50**, 265–271.
9. Seyferth D., Hallgeren J.E., Spohn R.J. et al., *Ibid*, 1974, **65**, 99–107.
10. Seyferth D., *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, **14**, 97–144.
11. Денисов Е.Т., *Окисления и деструкция карбоцепных полимеров*, Москва, Химия, 1990.
12. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
13. Гервиц Л.Л., Золотова Н.В., Денисов Е.Т., *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1976, **17** (5), 2112–2114.
14. Шилов Ю.Б., Денисов Е.Т., *Кинетика и катализ*, 2001, **42** (2), 265–270.
15. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
16. Харитонов В.В., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1967, (12), 2764–2766.

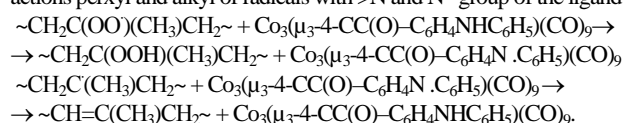
Поступила в редакцию 8 ноября 2001 г.

Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ in catalysis oxidation break of chain of polypropylene

G.A. Kovtun, V.A. Pluzgnikov, S.A. Cigankov, G.F. Pustarnakova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine; Fax.: (044) 573-25-52*

The catalysis chain break of oxidation for polypropylene by clusters of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ has been found out at 120 °C. The mechanism of catalysis realized in alternating reactions peroxy and alkyl of radicals with >N and N'-group of the ligand has been substantiated:



УВАГА! БІОЛОГІЧНО ЧИСТІ МАСТИЛА!

На основі рослинних олій розроблено екологічно сприятливі базові олії та ефективні фундаментальні присадки, компаундуванням яких з відомими присадками спеціального призначення створені перспективні композиції моторних, індустриальних, трансмісійних і холодильних олій з покращеними властивостями. Випробування дослідних зразків рідкого мастила на двотактних двигунах (газонокосарки, бензопили, моторні човни, мотоцикли тощо) показали, що будучи майже у 10 раз дешевими, за технічними і експлуатаційними якостями вони не поступаються імпортованим аналогам.

З метою прискорення виходу на ринок і впровадження розробок у народне господарство Інститут зацікавлений у співпраці з організаціями різних форм власності. На взаємовигідних умовах передбачається організація виробництва екологічно чистих рідких палив і мастил.

- Крім того, відділ проблем рідких палив і мастил ІБОНХ НАН України готовий надати висококваліфіковану допомогу в:
- розробці технології і освоєнні виробництва нових сортів мастил з наперед визначеними властивостями;
- організації виробництва вдосконаленого концентрату охолоджуючих рідин типу «Тосол» за ТУ і регламентами власної розробки;
- підборі аналогів зарубіжних паливно-мастильних матеріалів для імпортової техніки;
- реалізації простих технологічних схем одержання якісних мастильних матеріалів шляхом підбору і додавання присадок;
- вивченні ринку паливно-мастильних матеріалів.

Телефон 559-60-59