

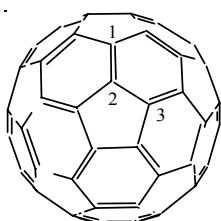
Кінетична модель інгібуючої дії фулерену C₆₀ при окисненні бензилового спирту

Г.О. Ковтун, Р.С. Жила, Т.М. Каменєва

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

Показано, що фулерен C₆₀ обриває ланцюги окиснення бензилового спирту під час взаємодії з алкільними і пероксильними радикалами. За даними кінетичних досліджень оцінено константи швидкості k_7 ($ROO^* + C_{60}$) = 2,84·10², k_8 ($R^* + C_{60}$) = 1·10⁷ л/(моль·с) і стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH $f \approx 2$ при 50 °С.

Молекула фулерену C₆₀ має сферичну форму, до її складу входять 20 шести- та 12 п'ятичленних циклів [1, 2]:



Зв'язки між шестичленними циклами 1–2 (π-зв'язок) коротші, ніж між п'яти- та шестичленними циклами 2–3 і становлять 0,138 і 0,145 нм відповідно [3]. Отже, молекула цього унікального нанокластера вуглецю містить 30 слабкоспряжених подвійних зв'язків і виступає в хімічних перетвореннях як електроннодефіцитний сферичний поліолефін. Тому фулери C₆₀ і C₈₂ здатні інгібувати радикально-ланцюгове окиснення органічних сполук (бензилового спирту, алкілбензолів, стиролу, простих ліпідів тощо) завдяки участі в реакціях з носіями ланцюгів окиснення [4].

Метою цієї роботи було вивчити механізм інгібуючої дії фулерену C₆₀ на прикладі радикально-ланцюгового окиснення бензилового спирту за результатами кінетичних досліджень.

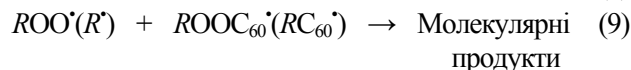
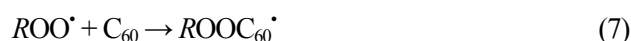
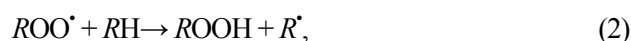
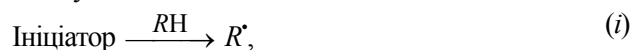
Матеріали і методи досліджень

У роботі використано комерційний зразок фулерену C₆₀ фірми "Hoechst" (Німеччина), а також зразки, що були надані Кочканяном Р.О. і Плужніковим В.О. (ступінь чистоти > 99,5 % мас., метод маспектрометрії [3]). Антиокиснювальні властивості C₆₀ досліджували методом ініційованого окиснення RH при 50 °С за методикою поглинання кисню [5]. Бензиловий спирт марки "ч.", а також інертний до окиснення розчинник хлорбензол марки "х.ч." очищували від можливих інгібуючих домішок одноразовим пропусканням крізь колонку з активованим вугіллям та Al₂O₃ з наступною дистиляцією у середовищі аргону. Як ініціатор вільних радикалів використовували 2,2-азо-біс-ізобутиронітрил

марки "ч.", що був очищений 2-разовою перекристалізацією з етанолу. Константу швидкості ініціювання вільних радикалів $k_i = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ визначали методом акцепторів вільних радикалів (акцептор: 2,2',6,6'-тетраметилпіперидин-1-оксил) за методикою [6] ($k_i = 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ [6]).

Результати досліджень та їх обговорення

Фулерен гальмує окиснення RH при парціальних тисках кисню $P_{O_2} = 0,21-1,0$ ат (0,020–0,101 МПа) (рис.1). Відомо, що під час окиснення RH утворюються і беруть участь в елементарних стадіях два типи вільних радикалів: алкільні R^* (C₆H₅C[•]HOH) і пероксильні ROO^* [5–7]. Гальмуюча дія фулерену може бути зумовлена як його взаємодією з радикалами R^* так і ROO^* , що веде до утворення стабільних радикалів типу RC_{60}^* та $ROOC_{60}^*$ [4]. Розглянемо загальну схему окиснення RH за цієї умови:



При $P_{O_2} \geq 0,2$ ат внесок реакцій (3)–(5) у сумарному процесі окиснення RH практично відсутній [6]. Кінетичним тестом цієї умови є постійна швидкість окиснення RH та її незалежність від $P_{O_2} = 0,21-1,0$ ат (рис.1) [5]. При стаціонарному перерізі окиснення і довгих ланцюгах окиснення $v = 33$ (рис. 1) виконуються рівняння [6]: $k_1[O_2][R^*] = k_2[RH][ROO^*]$ та $W_i = = 2k_7[C_{60}]_0[ROO^*] + 2k_8[C_{60}]_0[R^*] + k_6[ROO^*]^2$.

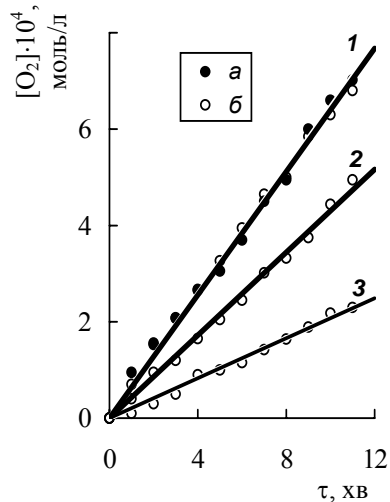


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню бензиловим спиртом (4,8 моль/л в хлорбензолі) при 50 °С і $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с):

1 – за відсутності фулерену при $P_{O_2} = 0,21$ (а) і 1,0 ат (б);
2 – за наявності $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $P_{O_2} = 1,0$ і 0,21 ат (3).

Звідси для стаціонарної концентрації радикалів $[ROO^*]$ отримано рівняння

$$[ROO^*] = a \left\{ \left(1 + W_i / a^2 k_6 \right)^{1/2} - 1 \right\}, \quad (10)$$

$$\text{де } a = \left(\frac{k_7}{k_6} + \frac{k_2 k_8 [RH]}{k_1 k_6 [O_2]} \right) [C_{60}].$$

Швидкість окиснення RH за наявності фулерену (W) буде рівною

$$W = k_2 [RH] [ROO^*] = k_2 a [RH] \left\{ \left(1 + W_i / a^2 k_6 \right)^{1/2} - 1 \right\}. \quad (11)$$

За відсутності C_{60} швидкість окиснення RH (W_0) описується відомим рівнянням [6]:

$$W_0 = \frac{(k_2 [RH] W_i^{1/2})}{k_6^{1/2}} \quad (12)$$

Після перетворення (11) з використанням (12) отримано

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = A + B (P_{O_2})^{-1} \quad (13)$$

$$\text{де } A = \frac{2k_7 [C_{60}]_0}{k_2 [RH]}, \quad B = \frac{2k_8 [C_{60}]_0}{k_1 \gamma}, \quad \gamma = \frac{[O_2]}{P_{O_2}}$$

Аналіз рівняння (13) засвідчує, що коли фулерен C_{60} реагує лише з пероксильними радикалами ROO^* , то швидкість окиснення не буде змінюватися зі зміною P_{O_2} ($B = 0$).

Якщо ж фулерен реагує тільки з алкільними радикалами, то параметр $\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) \approx (P_{O_2})^{-1}$ ($A = 0$). Із

даних рис. 2 можна дійти висновку, що фулерен взаємодіє як з радикалами ROO^* , так і з R^* , оскільки параметри $A \neq 0$, $B \neq 0$.

Частку обриву ланцюгів окиснення на фулерені за участю пероксильних радикалів можна визначити за рівнянням

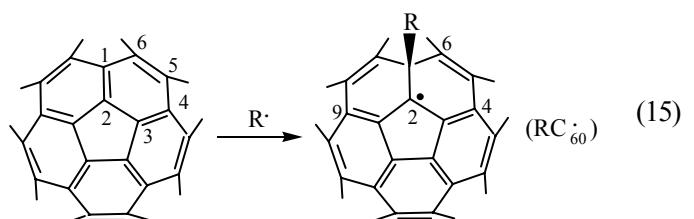
$$\beta = \frac{k_7 [ROO^*]}{k_7 [ROO^*] + k_8 [R^*]} = \frac{A}{A + B (P_{O_2})^{-1}} \quad (14)$$

З урахуванням у рівнянні (14) величин $A = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ і $B = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ (рис. 2) одержимо $\beta = 80\%$ (1,0 ат) і $\beta = 8,1\%$ (0,21 ат). Отже, при $P_{O_2} = 0,21$ ат фулерен в основному взаємодіє з алкільними радикалами ($\sim 90\%$).

З урахуванням величин A , $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[RH]_0 = 4,8$ моль/л та $k_2 = 6,6$ л/(моль·с) [7] оцінимо $k_7 = 2,84 \cdot 10^2$ л/(моль·с). Для порівняння відзначимо, що відомі з літератури константи швидкості приєднання пероксильних радикалів по π -зв'язку молекул стиролу та фенілциклогексену становлять 19,8 і $2,84 \cdot 10^2$ л/(моль·с) (50 °С) [6].

З урахування величин B , $[C_{60}]_0$ та коефіцієнта Генрі $\gamma = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ [5] отримуємо параметр $k_8/k_1 = 0,13 \pm 0,02$. Взнявши константу $k_1 = 8 \cdot 10^8$ л/(моль·с), що відома при окисненні стиролу [6], оцінимо $k_8 \approx 1 \cdot 10^7$ л/(моль·с). Зазначимо, що найефективнішими антиоксидантами, що взаємодіють з алкільними радикалами, є стабільні нітроксильні радикали піперидинового ряду [6]: $k_8 = (0,8 \div 2,0) \cdot 10^7$ л/(моль·с) (метилметакрилат, 50 °С) [6]. Для бензохінону-1,4 – відомого промислового інгібітора радикальної полімеризації вінілових мономерів – величини констант обриву ланцюгів за участю алкільних радикалів становлять лише $10^3 \div 10^4$ л/(моль·с) (50 °С) [6]. Отже, фулерен C_{60} є ефективним акцептором алкільних радикалів для радикально-ланцюгових процесів окиснення та полімеризації органічних сполук.

Результати дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) радикалів, що утворюються внаслідок взаємодії різних за будовою радикалів R^* з фулереном C_{60} (CH_3^* , *трет*- $C_4H_9^*$, *трет*- $C_4H_9S^*$, $C_6H_5CH_2^*$ тощо) та пероксильного радикала *трет*- $C_4H_9OO^*$ (інертне середовище, концентрація джерела радикалів R^* і ROO^* перевищує $[C_{60}]_0$), засвідчили, що атака радикала R^* селективно спрямована по 1,2- π -зв'язку з утворенням на поверхні молекули фулерену стабільного радикала RC_{60}^* [3, 8]:



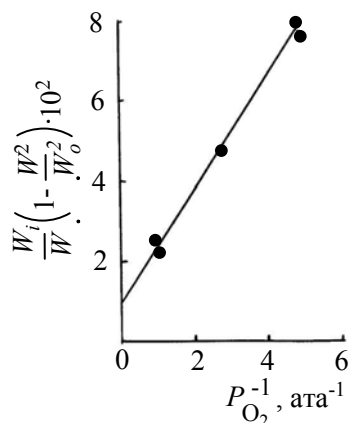
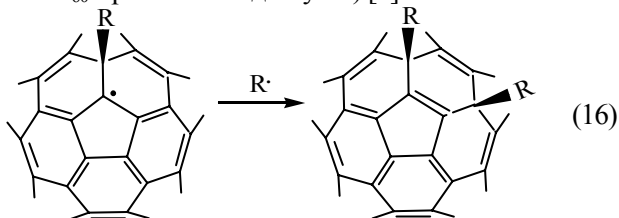
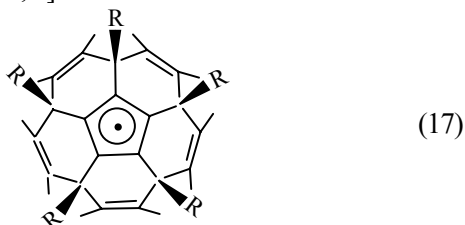


Рис. 2. Залежність параметра $(W_i/W) \cdot (1 - W^2/W_i^2)$ від $1/P_{O_2}$ в процесі окиснення бензильного спирту (4,8 моль/л у хлорбензолі), 50 °С, $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с).

На прикладі дослідження радикала *трет*-C₄H₉C₆₀· показано, що найбільшу спінову густину неспареного електрона локалізовано на атомах вуглецю C₂ (0,33), C₄ (0,17) та C₆ (0,17). Замісник *трет*-C₄H₉ розташований над гексагоном С-центрованого радикала *трет*-C₄H₉C₆₀· [3]. Аналогічні висновки залишаються справедливими і стосовно будови інших радикалів (CCl₃C₆₀·, C₆H₅CH₂C₆₀·, HC₆₀· тощо) [3,8]. На початкових стадіях проведення реакції акт рекомбінації радикалів (RC₆₀· + R') відбувається за 4-С-центром (2,6-С-центри через стеричні перешкоди замісника R у радикалі RC₆₀· практично недоступні) [8]:



Кінцевим парамагнітним продуктом процесу послідовних радикальних реакцій типу (15) та (16) за умов високих концентрацій фотолітично генерованих радикалів R' є утворення стабільного циклопентадієнільного радикала [3, 4, 8]:



Аналогічні перетворення також доведено і для пероксильного радикала *трет*-C₄H₉OO· з фуллеренами C₆₀ та C₇₀ [9]. У разі нітроксильного радикала (CF₃)₂NO· можливе утворення продукту полірекомбінації вільних радикалів, який містить 18 замісників (CF₃)₂NO: C₆₀[(CF₃)₂NO]₁₈ [3].

Наведена нами схема окиснення RH за наявності C₆₀ (i) ÷ (9) справедлива для початкових стадій, коли

[C₆₀] ≈ [C₆₀]₀. Фактично фулерен витрачається в процесі інгібованого окиснення RH. Про це засвідчує слабке прискорення окиснення при проведенні кінетичних дослідів (рис. 1). Для визначення кількості вільних радикалів, що взаємодіють з молекулою C₆₀ та продуктами його перетворення за період Δt, необхідно оцінити відповідний кінетичний параметр – стехіометричний коефіцієнт інгібування f [6] при $W_i \approx \text{const}$:

$$f = \frac{W_i \Delta t}{\Delta [C_{60}]} \quad (18)$$

Концентрацію C₆₀, що наявна в досліді на момент t, можна розрахувати за швидкістю окиснення в момент W_t, оскільки швидкість окиснення W пов'язана з концентрацією C₆₀ та швидкістю ініціювання W_i [10, 11]:

$$[C_{60}]_t = [C_{60}]_0 \frac{W (W_0^2 - W_t^2)}{W_i (W_0^2 - W^2)} \quad (19)$$

Для нашого досліду, коли [C₆₀]₀ = 5,6 · 10⁻⁴ моль/л, P_{O₂} = 0,21 ат (рис. 1), маємо такі дані для розрахунків: W₀ = 9,9 · 10⁻⁷ моль/(л·с), W = 2,9 · 10⁻⁷ моль/(л · с), W_i = 6,5 · 10⁻⁷ моль/(л · с) (t = 4,3 · 10³ с, α = 0,76 частка реакції (6) в обриві ланцюгів окиснення [10]). Підставивши їх у рівняння (18) і (19), отримуємо f = 2,3. Отже, стехіометричний коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення фуллереном C₆₀ близький до двох. Аналогічний результат (f = 2,1) отримано нами для суміші фуллеренів, яка містить масові частки C₆₀ 85 % і C₇₀ 15% (зразок наданий Щуром Д.В.).

Таким чином, фулерен C₆₀ стехіометрично обриває ланцюги окиснення бензильного спирту, взаємодіючи з алкільними та пероксильними радикалами. За даними кінетичних досліджень вперше оцінено константи швидкості та стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH при 50 °С.

1. Керл Р.Ф., *Успехи физ. наук*, 1998, **168** (3), 331–342.
2. Каракулова Е.Н., Багрий Е.И., *Успехи химии*, 1999, **68** (11), 979–998.
3. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н., *Фуллерены*, Москва, Экзамен, 2005.
4. Zhila R.S., Kameneva T.M., Kovtun G.O., *Ukrainian-German Symposium "Nanobiotechnology – Current State and Future Prospects for Cooperation"*, Theses of reports (Kyiv, December 14–16), 2006.
5. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексы ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
6. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления*, Киев, Наук. думка, 1995.
7. Шендрьк А.Н., Мьцьк Н.П., *Кинетика и катализ*, 1977, **18** (4), 1077–1083.
8. Тумановский Б.Л., *Изв. Академии наук. Сер. Хи-*

мия, 1996, (10), 2396–2406.

9. Gan L., Huang S., Zhang X., Zhang A., Cheng B., Cheng H., Li X., and Shang G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, **124** (45), 13384–13385.

10. Денисов Е.Т., *Ингибирование цепных реакций*, Черногловка, РАН, 1997.

11. Денисов Е.Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.

Надійшла до редакції 26.04.2007 р.

Кинетическая модель ингибирующего действия фуллерена C₆₀ при окислении бензилового спирта

Г.А. Ковтун, Р.С. Жила, Т.М. Каменева

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

Показано, что фуллерен C₆₀ обрывает цепи окисления бензилового спирта при взаимодействии с алкильными и пероксильными радикалами. По данным кинетических исследований оценены константы скорости $k_7(\text{ROO}^\bullet + \text{C}_{60}) = 2,84 \cdot 10^2$, $k_8(\text{R}^\bullet + \text{C}_{60}) = 1 \cdot 10^7$ л/(моль·с) и стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления $f \approx 2$ при 50 °С.

Kinetic model of fullerene C₆₀ inhibiting action at oxidation of benzyl alc

G.A. Kovtun, R.S. Zhila, T.M. Kameneva

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

It has been shown, that fullerene C₆₀ terminates oxidation chains of benzyl alcohols at interaction with alkyl and peroxy radicals. According to kinetic researches rate constant $k_7(\text{ROO}^\bullet + \text{C}_{60}) = 2,84 \cdot 10^2$, $k_8(\text{R}^\bullet + \text{C}_{60}) = 1 \cdot 10^7$ l/(mol·s) and stoichiometric coefficient of termination of $f \approx 2$ oxidation chains are estimated at 50 °C.