

## Кластери кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ – стабілізатори окиснення органічних сполук

С.А. Циганков, Г.О. Ковтун

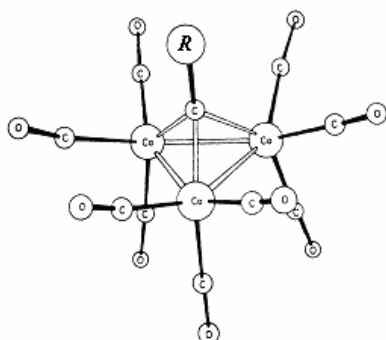
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Узагальнено результати, які стосуються каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$  на основі вивчення кінетики, складу проміжних і кінцевих продуктів обриву ланцюгів окиснення; антиокиснювальної ефективності кластерів кобальту при стабілізації окиснення індивідуальних органічних сполук, нафтопродуктів і полімерів порівняно з відомими промисловими стабілізаторами окиснення органічних матеріалів.

Кластери та нанокластери металів належать до перспективних катализаторів хімічних і біохімічних реакцій [1–4].

У працях [5–9] висвітлено унікальне явище каталізу обриву ланцюгів кластерами металів різної будови: безлігандними, гомоланцюговими, циклічними, каркасними та гігантськими. Реалізація цих перетворень веде до тривалого гальмування процесів окиснення індивідуальних органічних сполук і матеріалів на їхній основі (нафтопродуктів, полімерів, ліпідів). Для низки таких реакцій досліджено кінетичні закономірності, склад проміжних і кінцевих продуктів каталітичних перетворень C- і O-центрованих вільних радикалів. На основі цих даних запропоновано перші принципові механізми кластерного каталізу і зіставлені з моноядерними комплексами металів [2]. Отримані результати важливі як для вирішення проблеми стабілізації окиснення органічних матеріалів, так і для завдань управління глибиною та селективністю протікання каталітичних процесів окиснення органічних і біоорганічних сполук, а також для розширення уявлення про хімію кластерів металів. Таким чином, актуальна для неорганічної та фізичної хімії проблема реакційної здатності кластерів металів набула важливого значення для розвитку досліджень зі створення нових каталітичних систем окиснення.

У цій праці узагальнено нові результати каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук триядерними кластерами кобальту загальної формули  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$  [2, 6, 9–19]:



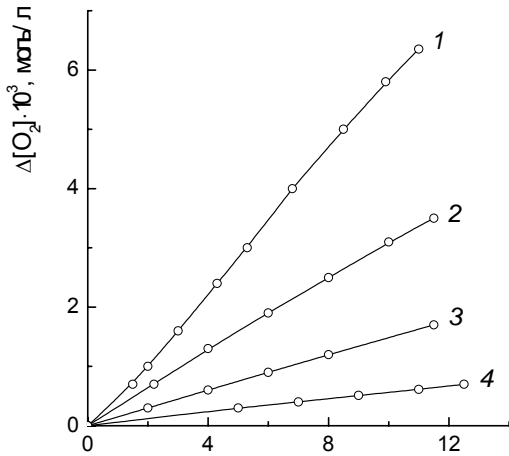
де  $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-C}_6\text{H}_5\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-CH}_3\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-}i\text{-}C_3\text{H}_7\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-}m\text{-}p$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{-}p$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-}m\text{-}p$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-}p$  тощо;  $p$  – замісник.

Згідно з даними праці [20] над трьома атомами кобальту рівнобічного трикутника  $\text{Co}_3$  розташований  $sp_3$ -гібридизований атом вуглецю. Атоми кобальту зв'язані з ним простими Co–C-зв'язками, спрямованими під кутом  $60^\circ$  до площини трикутника. Кути Co–C–Co складають у середньому  $80^\circ$ . Усі атоми електронно й координаційно насичені; кластерне угруповання  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$  діамангітне.

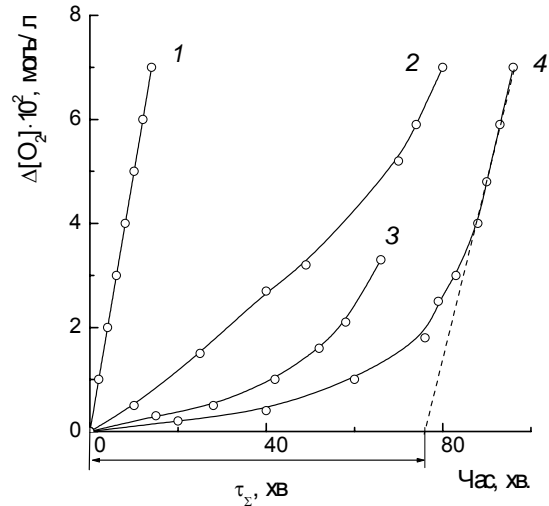
Дослідження на прикладі таких трьох ядерних кластерів кобальту зручні тим, що ці унікальні сполуки доступні для синтезу в лабораторних умовах, а також є загально відомими моделями складних й майже недоступних кластерів металів (металеві ядра у них – октаедри, поліедри тощо [21]).

Показано [2, 6, 10, 11, 19], що у разі введення кластерів  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NH-X-p})(\text{CO})_9$  ( $X = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-}C_3\text{H}_7$ ,  $m\text{-}C_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ,  $m\text{-}C_4\text{H}_9$ ) ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль/л) до субстратів зменшується швидкість їхнього окиснення (рис. 1, 2). Характерно, що досліджувані триядерні кластери кобальту інгібують як авто-, так й ініційоване окиснення різних за будовою органічних сполук (етилбензол, циклогексадієн-1,3, дигідрофенантрен-9,10 (рис. 1),  $n$ -декан, естери пентаеритриту) та їхніх технічних сумішей, наприклад базової оливи на основі алкілбензолів MAC-14H (рис. 2), полімерів (поліетилену, ізотактичного поліпропілену, синтетичного каучуку СКІ-3) у широкому температурному діапазоні ( $50$ – $180^\circ\text{C}$ ). При цьому вони конкурують з промисловими антиокислювальними присадками (рис. 1–2):

На прикладі радикально-ланцюгового окиснення індивідуальних дигідробензолів (циклогексадієн-1,3, дигідрофенантрен-9,10) ( $RH$ ), носіями ланцюгів яких є гідропероксильні радикали  $\text{HO}_2$ , показано [6, 11–14], що швидкість окиснення прямо пропорційна швидкості генерування вільних радикалів  $W_i$  (рис. 3) та початковій концентрації окисненого субстрату  $RH$  (інертний до окиснення розчинник – хлорбензол) (рис. 4),



**Рис. 1.** Кінетика поглинання кисню ( $\Delta[O_2]$ ) циклогексادیєном-1,3 (1,0 моль/л в бензолі) за відсутності стабілізаторів (1) та за наявності  $4,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л *bis*(O,O'-діалкілдитіофосфату) цинку (присадка ДФ-11) (2), природного фенолу – карвакролу (3) та кластеру кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-C_6H_5)(CO)_9$  (4),  $W_i = 1,7 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с), 50 °С [11, 19]



**Рис. 2.** Кінетика поглинання кисню (режим автоокиснення) базовою оливою МАС-14 Н (промислова фракція алкілбензолів) при 160 °С за відсутності стабілізаторів окиснення (1) та за наявності масової частки *bis*(O,O'-діалкілдитіофосфату) цинку (присадка ДФ-11) 0,5 % (2), 2,6-дипретбутил-4-метил фенолу (3) та кластеру  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-C_6H_5)(CO)_9$  (4) [19]

обернено пропорційна початковій концентрації кластеру кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-R-p)(CO)_9$  (рис. 5) та не залежить від концентрації  $O_2$  за його парціального тиску 0,02–0,1 МПа (рис. 3).

Отже, швидкість окиснення описується емпіричним кінетичним рівнянням

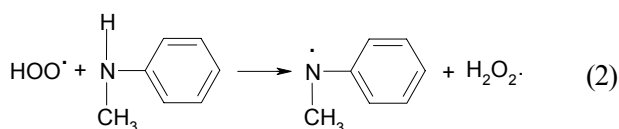
$$W = \text{const}[O_2]^0[RH]W_i/[ \text{кластер} ]_0 \quad (1)$$

Форма рівняння (1) є загальноприйнятим кінетичним тестом [22], який засвідчує, що зменшення швидкості окиснення  $W$  зумовлене із проходженням реакції за участю не алкільних, а пероксильних радикалів.

Спостерігаємо бруто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення  $RH$   $f = \tau W_i / [(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9)]_0 = 86 \pm 10$  (циклогексادیєн-1,3),  $82 \pm 8$  (дигідрофенантрен-9,10), ( $\tau$ -період індукції на кінетичній кривій поглинання кисню) [10, 11].

Таким чином, на кожній молекулі кластеру кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9$  гине близько 80 реакційних ланцюгів окиснення  $RH$ . За тих самих умов окиснення  $RH$  для промислових стабілізаторів фенольного типу,  $f \approx 2$  (табл. 1).

Встановлено [2, 11, 19], що реакційним центром у молекулі кластеру  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9)$  є  $NH$ -група координованого ліганду  $\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3-p$



Експериментальним доказом саме такого напряму реакції радикалів  $HOO\cdot$  з кластером  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-$

$NH-CH_3)(CO)_9$  є пряме знаходження методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) короткоживучих  $N$ -центрованих радикалів і утворення пероксиду водню. У спектрах ЕПР спостерігається незначна зверх тонка взаємодія з ядром кобальту  $a_{Co} \approx 2,2 e$ , яка засвідчує додаткову делокалізацію неспареного  $\pi$ -електрону по цих ядрах. Ці результати показали, що має місце спінова провідність апікального  $\mu_3-C$ -містка в молекулі кластеру  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9$ .

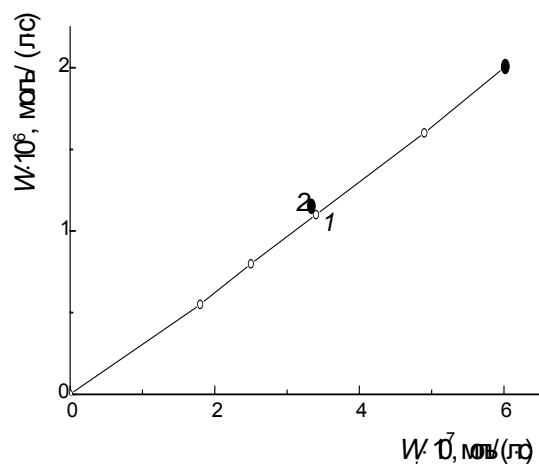
Зміна  $NH$ -групи в ліганді  $\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3-p$  кластеру  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9)$  на  $N(CH_3)_2$ -групу призводить до зменшення інгібуєчої дії кластеру кобальту  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-N(CH_3)_2-p)(CO)_9)$  приблизно на порядок [11, 19].

Високі значення параметра  $f \gg 2$  характерні не лише для кластеру  $(Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NH-CH_3)(CO)_9)$  при окисненні дигідробензолів, а й для інших досліджуваних кластерів кобальту (табл. 1).

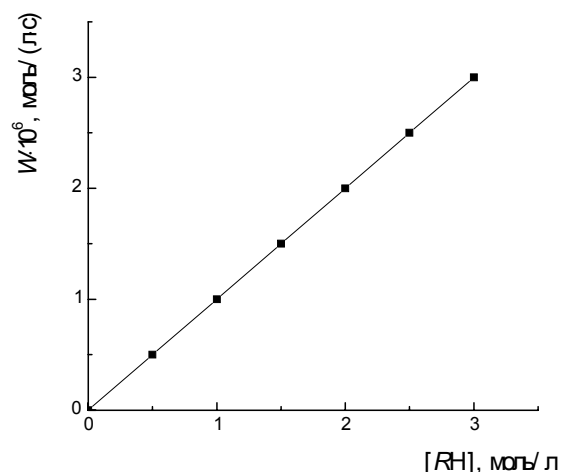
**Таблиця 1.** Бруто-стехіометричні коефіцієнти  $f$ -обриву ланцюгів окиснення циклогексادیєну-1,3 і циклогексанолу кластерами кобальту  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4-NHX-p)(CO)_9$  [11, 14, 16]

Замісник $X$ в ліганді кластеру кобальту	$f^*$	
	Циклогексادیєн-1,3, 50 °С	Циклогексанол, 75 °С
H	$29 \pm 8$	
-CH <sub>3</sub>	$80 \pm 10$	$53 \pm 8$
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$73 \pm 6$	$48 \pm 8$
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$89 \pm 8$	
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$130 \pm 10$	$> 140$

Примітка. \*  $f = 1,6 \pm 0,3$  (2,6-дипретбутил-4-метил фенол,  $\alpha$ -нафтол)



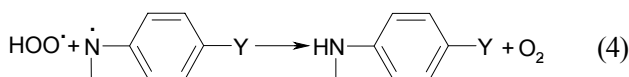
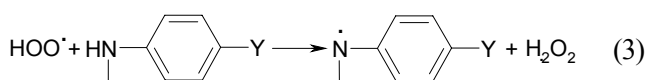
**Рис. 3.** Залежність швидкості стабілізованого окиснення циклогексдієну-1,3 (1,0 моль/л, у розчині бензолу) від швидкості ініціювання  $W_i$  за початкової концентрації кластеру кобальту  $[(I)]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л і за парціально-го тиску кисню 0,02 (1) та 0,1 МПа (2) [11,19]



**Рис. 4.** Залежність швидкості стабілізованого окиснення циклогексдієну-1,3 від його початкової концентрації в бензолі при 50 °С ( $W_i = 1,9 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с),  $[(I)]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $p_{O_2} = 0,01$  МПа) [6, 11]

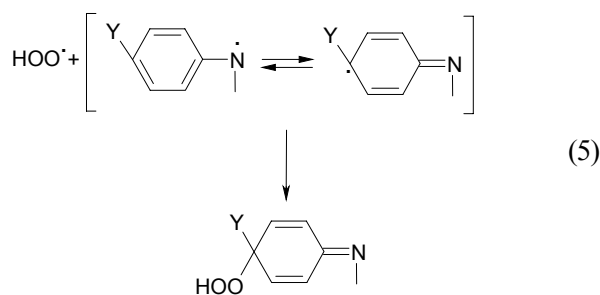
Це характерно як за стабілізації окиснення циклогексдієну-1,3, так і циклогексанолу [16].

На основі одержаних результатів запропонована [2, 8, 11, 19] загальна схема механізму обриву ланцюгів окиснення на  $\mu_3$ -координованих лігандах кластеру кобальту:



Із стадій (3) і (4), які чергуються, складається багаторазовий обрив ланцюгів окиснення ( $f \gg 2$ ), в яких кластер кобальту виконує роль стабілізатора окиснення багаторазової (каталітичної) дії.

Відома реакція типу [22, 23]



веде до незворотного витрачання стабілізатора окиснення (деактивація) каталізатора обриву ланцюгів окиснення.

Реакції (3) і (4) у сукупності з механізмом неінгібованого окиснення  $RH$  дозволяє одержати рівняння [22, 23]:

$$A = W/W_0 - W_0/W = 2k[(Co_3)_0]/(W_i k_i)^{1/2} \quad (6)$$

де  $W = W_0$  при  $[(I)]_0 = 0$ ,  $k_t = (6,8 \pm 0,3) \cdot 10^7$  л/(моль·с) (50 °С) – константа швидкості обриву ланцюгів окислення при взаємодії двох гідропероксильних радикалів [22];  $k$  – константа швидкості обриву ланцюгів кластером кобальту  $Co_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-}p)(CO)_9$ .

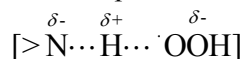
Із даних залежності параметра  $A$  від початкової концентрації кластеру(I) при  $W_i = \text{const}$  отримано величину  $k = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^3$  л/(моль·с) (рис. 5) [11].

Для порівняння реакційної здатності гідропероксильних радикалів з  $NH$ -зв'язком координованого ліганду  $\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}_3\text{-}p$  у кластері(I) і у вільних лігандах ми додатково були виміряні константи швидкості  $k$  з вільними  $N$ -метилзаміщеними анілінами загальної формули  $Y\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}_3\text{-}p$  (табл. 2).

Отримані величини  $k$  корелюють з  $\sigma^+$  – константа-ми Брауна (лінійний коефіцієнт регресії  $r = 0,98$ ) [11, 14, 17]:

$$\lg k^Y = 3,60 - (1,5 \pm 0,1)\sigma^+ \quad (7)$$

Відносно високе абсолютне значення константи  $\rho = 1,5$  засвідчує, що у перехідному стані реакції (3) реалізується полярний комплекс [23]:



Таблиця 2. Константи швидкості взаємодії гідропероксильних радикалів окиснюваного циклогекса-дієну-1,3 з  $N$ -метилзаміщеними анілінами загальної формули  $Y\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}_3\text{-}p$  при 50 °С і  $\sigma^+$  – константи Брауна замісників  $Y$  [14, 17]

Замісник $Y$	$C(CH_3)_3$	$CH_3$	$OCH_3$	$OC_6H_5$	$H$	$CH_2Cl$	$Cl$
$k \cdot 10^3$ , л/(моль·с)	8,0	7,2	5,0	4,3	4,0	2,1	1,8
$\sigma^+$ [24]	-0,197	-0,170	-0,068	-0,028	0	0,184	0,027

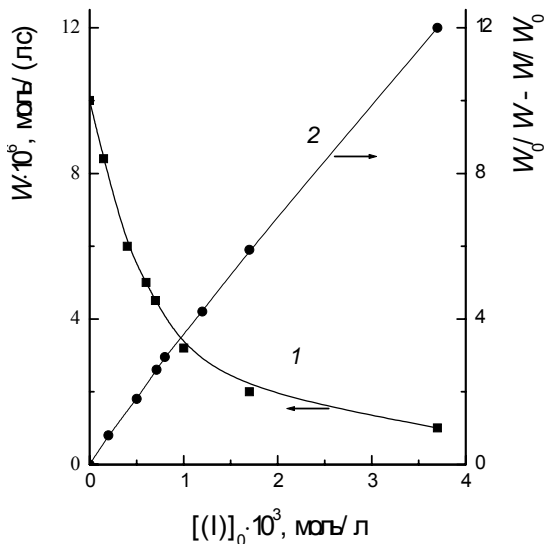


Рис. 5. Залежність швидкості окиснення циклогексادیєну-1,3 (1) (1,0 моль/л в бензолі) та параметра  $W_d/W - W/W_0$  (2) від початкової концентрації кластера кобальту (I) при  $W_i = 1,8 \cdot 10^{-7}$  моль/(л · с), 50 °С [6,11]

За рівнянням (7) оцінено [11, 19] константу  $\sigma^+$  для кластерного угруповання  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-})$  як замісника в молекулі  $\text{Y-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}_3\text{-p}$ ,  $\sigma^+ = -0,03$ . Отже, замісник  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-})$  є слабким електроннодонором, близьким за цими властивостями до замісника  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-}$  ( $\sigma^+ = 0,038$ , [24]).

Аналіз отриманих величин  $k$  при окисненні циклогексادیєну-1,3 і дигідрофенантрєну-9,10 дозволяє зробити висновки щодо реакційної здатності радикалів НОО з кластерами кобальту.

Величина  $k$  залежить від природи металокластерного ядра. Так, для кластерів  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHCH}_3\text{-p})(\text{CO})_9$  (I) та  $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHCH}_3\text{-p})(\text{CO})_9$  (II)  $k = (6,0 \pm \pm 0,5) \cdot 10^3$  (I),  $(24 \pm 6) \cdot 10^3$  л/(моль · с) (II) при 50 °С [19].

На величину  $k$  впливають електронні властивості замісника  $X$ , супряженого з NH-групою. Так, для кластерів кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHX-p})(\text{CO})_9$  ( $X = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{O-p}, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$ ) величини  $k$  мають значення залежно від природи  $p$ -замісника (50 °С) [19]:

$X$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{O-p}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$
$k \cdot 10^4$	$4,0 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,2$
л/(моль · с)				

Величини  $k$  зростають зі зменшенням просторового об'єму замісника  $X$ , розташованого біля реакційного центру кластеру кобальту. Так, для кластерів кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHX-p})(\text{CO})_9$  величини  $k$  (50 °С) залежно від стеричних властивостей замісників  $X$ , мають такі значення [13, 19]:

$X$	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$k \cdot 10^4$	$4,1 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,1$
л/(моль · с)				
$V_X, \text{Å}^3$ [25]	0	0,52	0,76	1,24

де,  $V_X$  – стерична константа Чартона.

Таблиця 3. Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення нафтопродуктів кластером  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5\text{-p})(\text{CO})_9$  та  $W_i = 0,8 \cdot 10^{-6}$  моль/(л · с) [19]

Нафтопродукт	$t, ^\circ\text{C}$	$f$
Базова олива		
на основі естерів пентаеритриту	110	$44 \pm 6$
I-2	100	$16 \pm 4$
МАС-13	110	$21 \pm 4$
Дизельне паливо Л-0,2-40	100	$18 \pm 6$

Таблиця 4. Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення нафтопродуктів кластерами кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NH-X})(\text{CO})_9$  залежно від природи замісника  $X$  (110 °С,  $W_i = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/(л · с) [19]

Замісник $X$ у кластері кобальту	Базова олива на основі естерів пентаеритриту	Базова олива I-2
-H	$10 \pm 3$	$12 \pm 3$
- $\text{CH}_3$	$18 \pm 4$	
- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		$16 \pm 3$
- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$29 \pm 9$	
- $\text{C}_6\text{H}_5$	$43 \pm 5$	$20 \pm 3$

У працях [13, 16, 17, 19] наведено результати каталітичного обриву ланцюгів окиснення базових нафтопродуктів. Доведено, що досліджувані кластери кобальту характеризуються каталітичними властивостями в актах обриву ланцюгів окислення, оскільки величини параметра  $f \gg 2$  (табл. 3, 4).

Так, за умов окиснення базової оливи I-2 при 100 °С за наявності  $9,0 \cdot 10^{-5}$  кластеру  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5\text{-p})(\text{CO})_9$  період індукції досяг  $8,1 \cdot 10^3$  с. Це приблизно в 10 разів перевищує період  $\tau$ , який розрахований за припущенням, що цей кластер кобальту стехіометрично ( $f = 2$ ) витрачається у реакціях з носіями ланцюгів окиснення.

Із таблиць 3 та 4 видно, що кластери кобальту каталітично обривають ланцюги окиснення нафтопродуктів. Характерно, що величини  $f$  залежать як від будови досліджуваного кластеру кобальту, так і від природи окиснюваного нафтопродукту.

Виявилось, що досліджувані кластери кобальту характеризуються протизношувальними властивостями, конкуруючи з відомими протизношувальними присадками до мастильних матеріалів (табл. 5). Протизношувальні властивості кластерів кобальту оцінювали на 4-кульковій машині тертя відповідно до ГОСТу 9490-75 за величинами діаметрів плям зношування ( $D_z$ , мм) сталевих кульок (сталь ШХ-15). Для порівняння у досліджах використано:

- трикрезилфосфат – промислову протизношувальну присадку до синтетичних олиव на основі естерів;
- *bis*(N-(1,1'-діоксотіолан-3-*il*)аміноацетату кобальту – металокмлексну протизношувальну присадку.

Таблиця 5 Прогнозуювальні властивості кластерів кобальту та відомих присадок (мас. частка 3,0 %) в базовому пластичному мастилі на основі естерів пентаеритри-ту, загущеного кальцієвим милом [19]

Присадка	$D_3$ , мм
Мастило без присадки	1,0
Трикрезилфосфат	0,68
<i>bis</i> (N-(1,1'-діоксотіолан-3-іл)аміноацетат кобальту	0,62
$\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-}p)(\text{CO})_9$	0,49*
$\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{-NH-CH}_3)(\text{CO})_9$	0,59**

Примітка. -\*  $D_3 = 0,48$  мм для масової частки к кластеру кобальта 1,6 %. \*\*  $D_3 = 0,72$  мм для масової частки присадки 1,5 %.

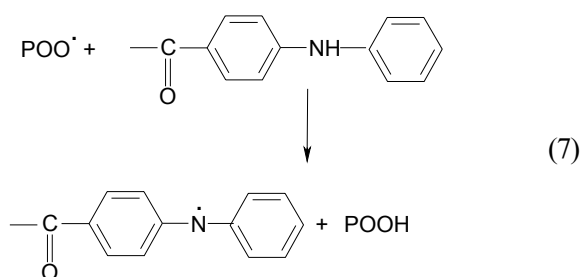
### Кластер кобальту

#### $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ (I) в каталізі обриву ланцюгів окиснення поліпропілену

Як субстрат окиснення використано [18, 19] промисловий зразок ізотактичного поліпропілену ( $M = 2,6 \cdot 10^3$ , ступінь кристалічності – 0,65, зольність – 0,1 %). Носіями ланцюгів окиснення поліпропілену є алкільні  $P^{\cdot}$  ( $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ) і пероксильні радикали  $\text{POO}^{\cdot}$  ( $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OO}^{\cdot})(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ). Швидкість окиснення поліпропілену вимірювали волюмометрично за поглинанням кисню. Як термічний ініціатор ланцюгів окиснення (120 °C) застосували пероксид ізопропілбензолу. За парціального тиску кисню  $P_{\text{O}_2} = 0,01$  МПа спостерігали брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення полімера  $f = 36 \pm 6$ .

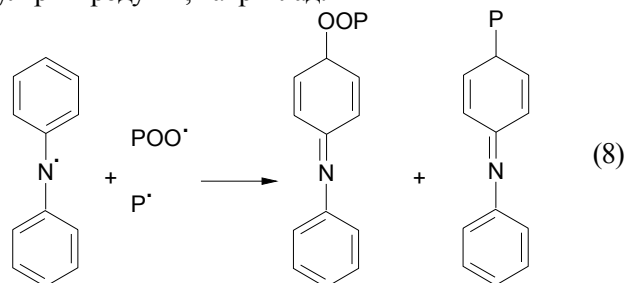
Таким чином, досліджуваний кластер кобальту (I) каталітично (багаторазово) бере участь в обриві ланцюгів окиснення. Характерно, що зі зменшенням парціального тиску кисню ( $P_{\text{O}_2} < 0,12$  МПа) параметр  $f$  зростає (табл. 6).

Основним реакційним центром у молекулі кластеру (I) є NH-група ліганду  $\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5$  [18]:

Таблиця 6. Брутто-стехіометричні коефіцієнти реакцій обриву ланцюгів окиснення твердого ізотактичного поліпропілену кластером кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$  за різних парціальних тисків кисню ( $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$  моль / (кг · с), 120 °C) [18, 19]

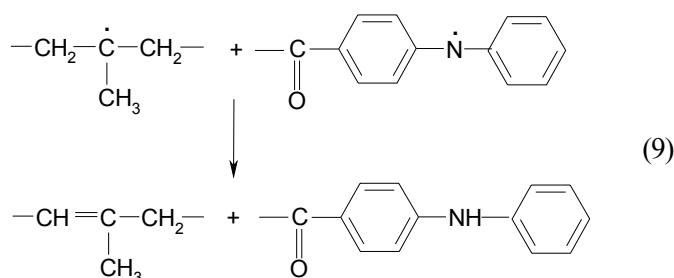
$P_{\text{O}_2}$ , МПа	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10	0,12
$f$	$36 \pm 8$	$27 \pm 5$	$12 \pm 3$	$7,1 \pm 0,9$	$4,4 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,6$

Відомо [23], що амінільні радикали, що утворюються під час стабілізованого окиснення карболанцюгових полімерів вільними ароматичними амінами, рекомбінують як з пероксильними, так і з алкільними радикалами, даючи неактивні в обриві ланцюгів молекулярні продукти, наприклад:



Відповідно до реакцій (7) і (8) параметр  $f$  повинен бути рівним двом. Експериментально нами отримано  $f \gg 2$  (табл. 6).

Зі зниженням парціального тиску кисню у твердому поліпропілені, що окиснюється, частка радикалів  $P^{\cdot}$  завжди зростає, внаслідок того, що  $([P^{\cdot}]/[\text{POO}^{\cdot}]) \sim (1/P_{\text{O}_2})$  [22, 23]), і за таких умов стає можливою регенерація вихідного кластеру кобальту за запропонованою реакцією крос-диспропорціонування [18, 19]:



Отже, зі стадій (7) і (9), що чергуються, складається каталітичний цикл обриву ланцюгів окиснення поліпропілену досліджуваним кластером кобальту ( $f \gg 2$ ), а реакції типу (8) ведуть до незворотної витрати каталізатора (його дезактивації).

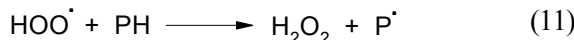
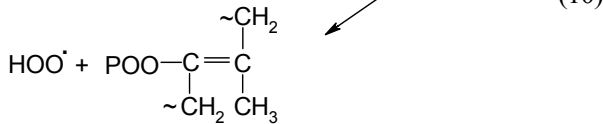
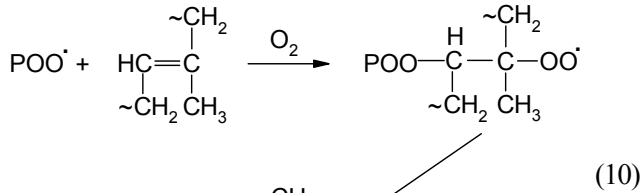
На відміну від кластеру кобальту (I) аналог його вільного ліганду  $4\text{-CH}_3\text{C(O)-C}_6\text{H}_4\text{NH-C}_6\text{H}_5$  (II) одноразово (стехіометрично) обриває ланцюги окиснення поліпропілену. Так, за швидкості ініціювання  $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$  моль / (кг · с) для досліджуваного вільного аміну (II) величини  $f = 1,9 \pm 0,4$  і  $1,6 \pm 0,5$  за парціального тиску кисню 0,02 і 0,1 МПа відповідно (120 °C) [18, 19].

### Кластери кобальту

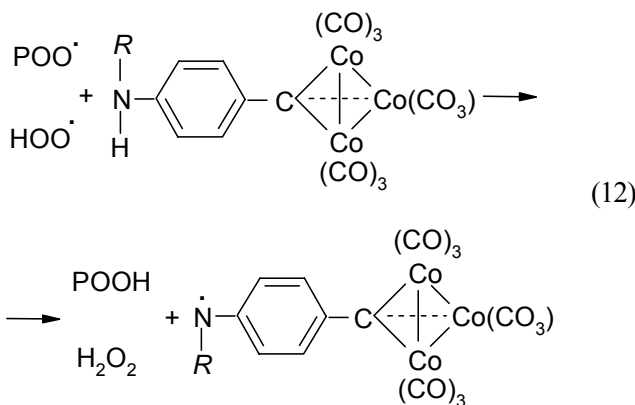
#### $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHX-}p)(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення синтетичного каучука СКІ-3.

У працях [12, 15] досліджено реакції каталізу обриву ланцюгів окиснення *цис*-1,4-поліізопрену (мас. частка, %) кластерами кобальту  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-NHX-}p)(\text{CO})_9$ , де  $X = \text{H(I)}, \text{CH}_3(\text{II)}, \text{C}_6\text{H}_5(\text{III})$ . Як субстрат окиснення використано очищений синтетичний каучук СКІ-3 (молекулярна маса –  $8,5 \cdot 10^5$ , густина – 0,91

г/см<sup>3</sup>), що містить 99,5 % *цис*-1,4- і ~0,4 % *транс*-1,4-ланок. Виявилось, що за відсутності кластерів кобальту каучук окиснюється за радикально-ланцюговим механізмом. Відомо, що носієм ланцюгів окиснення є алкільні P (~CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH-CH~) та пероксильні радикали POO· (~CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH-CH(OO)~) [22, 23]. Вимірний параметр окиснення каучуку ( $k_p/k_t$ )[PH] = 0,50 (кг/(моль·с)<sup>1/2</sup>). 75 °С, де  $k_p$  і  $k_t$  – константи швидкості продовження і квадратичного обривів ланцюгів окиснення відповідно [18]. За швидкості ініціювання ланцюгів 2,2-азо-*біс*(ізо-бутиронітрилом)  $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$  моль/(кг·с) довжина ланцюгів окиснення складала 1,1·10<sup>3</sup> ланок. Характерно, що у процесі окиснення поряд із гідропероксидами POOH утворюються і пероксид водню. Утворення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> є додаткова реалізація маршруту в продовженні ланцюгів за участю гідропероксильних радикалів HOO· [12, 15]:



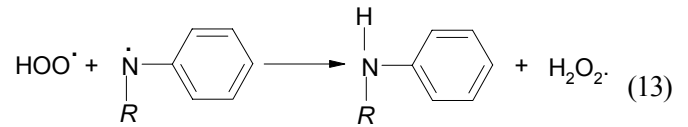
Кластери кобальту(I)–(III) інгібують ініційоване окиснення каучуку. Брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення  $f$  досягає значень  $f > 2$  (табл. 7). Отже, досліджувані кластери кобальту багаторазово беруть участь в обриві ланцюгів окиснення PH:



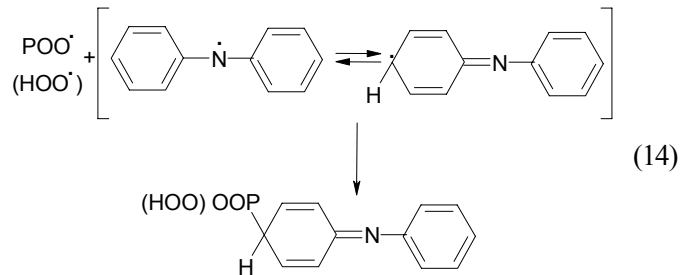
Таблиця 7. Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення синтетичного каучуку СКІ-3 кластерами кобальту Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NHX-p) при  $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$  моль/(кг·с), 75 °С и P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа [15]

Замісник X у кластері	H	CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
$f$	6,0 ± 2	7,0 ± 2	10,0 ± 2

Отримані результати пояснено [13, 15, 19] додатковою участю у реакціях обриву ланцюгів радикалів HOO·. На відміну від радикалів POO· вони характеризуються не лише окисними (реакції типу (12)), а й відновними властивостями:



Отже, каталітичний цикл обриву ланцюгів окиснення складається зі стадій (12) і (13), що чергуються, а конкурентна реакція типу (14) веде до незворотної втрати каталізатора:



Очевидно, що просторовий замісник Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-C-) (CO)<sub>9</sub> у N-центрованому радикалі Co<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NR-p) перешкоджає протіканню реакції рекомбінації типу (14) і сприяє регенерації вихідного кластеру кобальту в реакції (13).

Таким чином, узагальнені експериментальні результати засвідчують можливість використання трійдерних кластерів кобальту як нових стабілізаторів окиснення органічних сполук і матеріалів на їхній основі.

1. Старчевський М.К., *Кластери металів у каталізі перетворень органічних речовин*, Львів, Львів. політехніка, 2001.
2. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Каталіз. Механізми гомогенного и гетерогенного каталіза, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
3. Dizdaroglu M., Jaruga P., Pirincioglu M et al, *Free Radical. Biol. Med.*, 2002, **32** (11), 1102–1110.
4. Urso M.L., Clarkson P.M., *Toxicology*, 2003, **189** (1/2), 41–52.
5. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (7), 16–17.
6. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И., *Там же*, 2001,(7), 18–20.
7. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al., *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344** (9), 957–964.
8. Ковтун Г.А., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (8), 10–18.
9. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Там же*, 2001, (8), 23–26.
10. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А.,

- Пустарнакова Г.Ф., Там же, 2001 (9), 26–29.
11. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А., Укр. хим. Журн. 2002, **68** (7/8), 11–14.
12. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., Катализ и нефтехимия, 2003, (11), 39–41
13. Цыганков С.А., Ковтун Г.А., Москаленко О.В., Там же, 2003, (12), 78–80.
14. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Там же, 2003, (12), 81–80.
15. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., Укр. хим. журн., 2003, **69** (6), 85–87.
16. Ковтун Г.А., Цыганков С.А., Москаленко О.В., Суховеев В.В., Доп. НАН України, 2004, (3), 134–136.
17. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., Там само, 2004, (5), 151–154.
18. Ковтун Г.О., Пустарнакова Г.Ф. Пилявский В.С., Композиційні матеріали, 2001, **23** (2), 75–78.
19. Цыганков С.А., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2005.
20. Seyferth D., Adv. Organometal. Chem., 1976, **14**, 97–144.
21. Губин С.П., Химия кластеров, Москва, Наука, 1987.
22. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Химия ингибиторов окисления органических соединений, Киев, Наук. думка, 1995.
23. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., Металлокомплексные ингибиторы окисления, Киев, Наук. думка, 1993.
24. Денисов Е.Т., Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Москва, Наука, 1971.
25. Charton M., J. Amer. Chem. Soc., 1975, (6), 1552–1559.

Надійшла до редакції 30.01.2006 р.

## Кластеры кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ – стабилизаторы окисления органических соединений

С.А. Цыганков, Г.А. Ковтун

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

Обобщены результаты, относящиеся к катализу обрыва цепей окисления органических соединений кластерами кобальта  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ , на основе изучения кинетики, состава промежуточных и конечных продуктов обрыва цепей окисления; антиокислительной эффективности кластеров кобальта при стабилизации окисления индивидуальных органических соединений, нефтепродуктов и полимеров по сравнению с известными промышленными стабилизаторами окисления органических материалов.

## Cobalt clusters $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ as stabilizers of organic compounds oxidation

S.A. Tsygankov, G.O. Kovtun

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

There were generalized results regarding the catalysis of organic compounds oxidation chain breakage with cobalt cluster  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-R})(\text{CO})_9$ , given examination of kinetics, composition of intermediate and final products of breakage of oxidation circuits. There was also summarized antioxidant efficiency of cobalt clusters at the stabilization of oxidation of individual organic compounds, mineral oils and polymers compared to the known industrial stabilizers of oxidation of organic materials.