

## Фуллерен C<sub>60</sub> в обрыве цепей окисления органических соединений

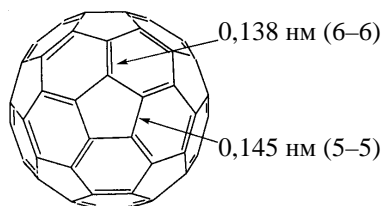
Г.А. Ковтун<sup>а</sup>, Т.М. Каменева<sup>а</sup>, Р.О. Кочканян<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,  
Украина, 83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70; факс: (0622)55-85-24

Показано, что фуллерен C<sub>60</sub> обрывает цепи окисления органических соединений (первичные и вторичные спирты, стирол, этилбензол), взаимодействуя с алкильными и пероксильными радикалами (50–75 °С).

Синтез из углеродной плазмы кластеров углерода – фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>72</sub> и др. – инициировал интенсивное развитие нового направления в химии кластерных соединений – исследование реакционной способности фуллеренов [1, 2]. Молекула фуллерена C<sub>60</sub> имеет сферическую форму и состоит из чередующихся конденсированных 20 шестичленных и 12 пятичленных циклов [2]:



Связь между двумя шестичленными циклами 6–6 ( $\pi$ -связь) короче, чем между пяти- и шестичленными 5–6 ( $\delta$ -связь), и составляет 0,138 и 0,145 нм соответственно [2]. Следовательно, молекула кластера C<sub>60</sub>, состоящая только из атомов углерода, содержит 30 слабосопряженных двойных связей и в химических превращениях ведет себя как электронно-дефицитный сферический полиолефин [2]. Основным типом его химических превращений являются реакции нуклеофильного, радикального и циклического присоединения по  $\pi$ -связи.

Нами при исследовании радикально-цепного окисления индивидуальных органических соединений (первичных и вторичных спиртов, стирола, этилбензола) кислородом впервые обнаружен обрыв цепей окисления фуллереном C<sub>60</sub>, ведущий к торможению процессов окисления.

### Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческий образец фуллерена C<sub>60</sub> фирмы "Merck" (Германия) и образец, синтезированный Р.О. Кочканяном. Образцы имели степень чистоты > 99,5 % по массе и обеспечивали воспроизводимость кинетических результатов ингибиро-

ванного окисления исследуемых органических соединений. Антиокислительные свойства фуллерена изучали методом инициированного окисления при 50–75 °С [3]. Органические субстраты марки "ч." (бензиловый спирт, *n*-октанол, циклогексанол, стирол, этилбензол) и растворитель хлорбензол марки "х.ч." очищали от возможных ингибирующих примесей методом однократного пропускания их через колонки с активированным оксидом алюминия и углем с последующей дистилляцией в среде аргона. В качестве инициатора цепей окисления использовали азо-*бис*-изобутиронитрил марки "ч.", очищенный перекристаллизацией из этанола. Константу скорости инициирования рассчитывали согласно данным работы [3]. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) свободных радикалов, образующихся в растворах стирола и фуллерена, регистрировали на приборе ЭПР-2.

### Результаты эксперимента

Начальная скорость инициированного окисления исследуемых субстратов в растворах хлорбензола, измеренная по поглощению кислорода при парциальном давлении кислорода  $P_{O_2} = 0,02$  МПа, обратно пропорциональна концентрации фуллерена (рис. 1) и прямо пропорциональна скорости инициирования цепей окисления азо-*бис*-изобутиронитрилом  $W_i$  (рис. 2), т.е. подчиняется уравнению

$$W = \text{const } W_i / [C_{60}]_0 \quad (1)$$

Зависимость скорости окисления  $W$  от парциального давления кислорода и от начальной концентрации бензилового спирта ( $RH$ ) нелинейная. Порядок скорости окисления по концентрации  $O_2$  и  $RH$  составляет  $0,54 \pm 0,09$  и  $0,82 \pm 0,08$  соответственно (50 °С,  $W_i = 2,9 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с);  $[C_{60}]_0 = 1,39 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Наблюдаемые кинетические закономерности ингибированного окисления  $RH$  – следствие различия реакционной способности фуллерена в актах обрыва цепей с носителями цепей окисления – пероксильными  $ROO$  ( $R =$

= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHOH) и алкильными радикалами R.

Если обрыв цепей окисления на молекулах C<sub>60</sub> происходит только с участием пероксильных радикалов, то скорость окисления, как показал подробный анализ (методика из работы [3]), описывается уравнением

$$W = k_2 [O_2]^0 [RH]_0 / k_7 [C_{60}]_0, \quad (2)$$

где k<sub>2</sub> и k<sub>7</sub> – константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов с окисляемым субстратом RH и фуллереном C<sub>60</sub> соответственно (обозначения констант скорости реакций общепринято согласно работе [4]).

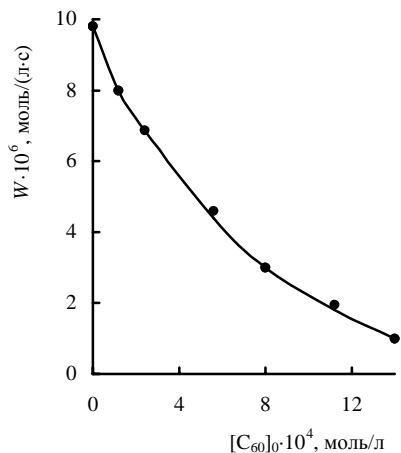


Рис. 1. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W (4,82 моль /л в хлорбензоле) от начальной концентрации фуллерена C<sub>60</sub> при скорости иницирования W<sub>i</sub> = 2,9 · 10<sup>-8</sup> моль / (л·с) (50 °С)

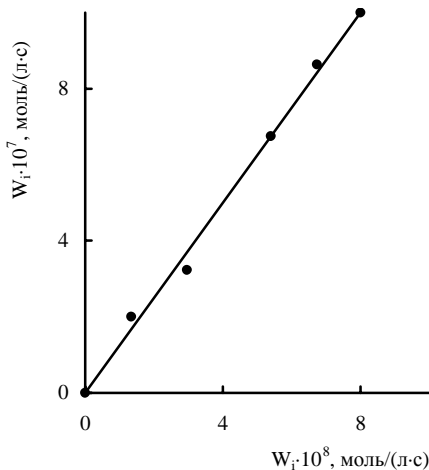


Рис. 2. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W (4,81 моль/л в хлорбензоле) от скорости иницирования W<sub>i</sub> при [C<sub>60</sub>]<sub>0</sub> = 1,38 · 10<sup>-4</sup> моль /л (50 °С)

При обрыве цепей окисления, происходящем только с участием алкильных радикалов, скорость ингибированного окисления не зависит от начальной концентрации RH и прямо пропорциональна концентрации растворенного в окисляемом субстрате кислорода:

$$W = k_1 [O_2] [RH]^0 W_i / k_8 [C_{60}]_0, \quad (3)$$

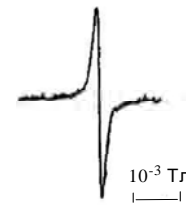
где k<sub>1</sub> и k<sub>8</sub> – константы скорости взаимодействия алкильных радикалов с кислородом и фуллереном C<sub>60</sub>.

Если обрыв цепей окисления происходит с участием как пероксильных так и алкильных радикалов, то для скорости ингибированного окисления уравнение нелинейно зависит от начальной концентрации RH и O<sub>2</sub>:

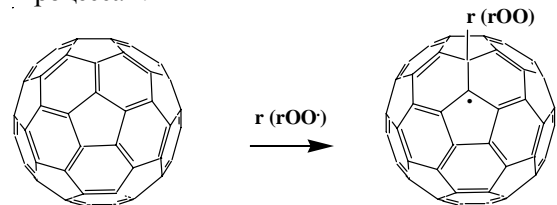
$$W = \frac{k_1 k_2 [RH] W_i [O_2]}{(k_1 k_7 [O_2] + k_2 k_8 [RH]) [C_{60}]_0} = \text{const } [O_2]^n [RH]^m, \quad (4)$$

где n = 0,54 ± 0,09, m = 0,82 ± 0,08 – наблюдаемые экспериментально порядки по концентраций O<sub>2</sub> и RH соответственно.

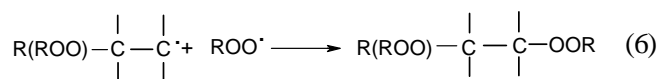
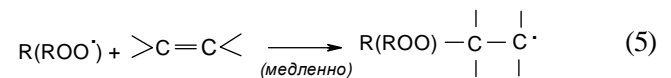
В процессе ингибированного окисления 0,5 моль /л стирола в растворе хлорбензола (W<sub>i</sub> = 2,4 · 10<sup>-7</sup> моль /л, [C<sub>60</sub>]<sub>0</sub> = 2,1 · 10<sup>-3</sup> моль /л, 45 °С) методом ЭПР зарегистрирован спектр стабильного свободного радикала:



С учетом выводов работы [4] (исследование радикальной полимеризации стирола в растворах фуллерена C<sub>60</sub>) полученные нами результаты можно отнести к таким процессам:



Механизм обрыва цепей окисления RH можно представить следующими реакциями:



где >C=C< – реакционный центр молекулы фуллерена C<sub>60</sub>.

Состав молекулярных продуктов реакции (6) нами не исследован. Однако наблюдаемый автоускоренный характер кинетических кривых поглощения O<sub>2</sub> окисляемыми субстратами в присутствии фуллерена свидетельствует о том, что эти продукты, по-видимому, лабильны и при их расщеплении образуются свободные радикалы, активные в продолжении цепей окисления RH.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существовании новой области использования

фуллерена C<sub>60</sub> в качестве стабилизатора окисления органических соединений и материалов на их основе.

### Литература

1. Kroto H.W., Heath J.R. et al., *Nature (London)*, 1985, **318**, 162–169.

2. Каракулова Е.Н., Багрий Е.И., *Успехи химии*, 1999, **68** (11), 979–998.

3. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

4. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления*, Киев, Наук. думка, 1995.

5. Stewart D., Imrie C.T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1966, 1383–1384.

Поступила в редакцию 26 мая 2003 г.

## Фуллерен C<sub>60</sub> в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук

Г.О. Ковтун<sup>а</sup>, Т.М. Каменєва<sup>а</sup>, Р.О. Кочканян<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52;

<sup>б</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,

Україна, 83114 Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70; факс: (0622) 55-85-24

Показано, що фуллерен C<sub>60</sub> обриває ланцюги окиснення органічних сполук (первинні і вторинні спирти, стирол, етилбензол), взаємодіючи з алкільними і пероксильними радикалами (50–75 °С).

## Fullerene C<sub>60</sub> in chains break of an organic compounds oxidation

G.A. Kovtun<sup>a</sup>, T.M. Kameneva<sup>a</sup>, R.O. Kochkanjan<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,

70, R. Luxembourg Str., Donetsk, 83114, Ukraine, Fax: (0622) 55-85-24

It has been shown, that fullerene C<sub>60</sub> break chains of an oxidation of organic compounds (primary and secondary alcohols, styrene, ethylbenzene), interacting with alkyl and peroxy radicals (50–75 °С).