

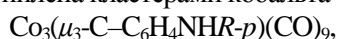
Катализ обрыва цепей окисления 1,4-*цис*-полиизопрена кластерами кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$

Г.А. Ковтун, В.А. Плужников, С.А. Цыганков, 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 1,4-*цис*-полиизопрена (каучука СКИ-3) кластерами кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) при 75 °С. Обоснован механизм катализа, который реализуется в чередующихся реакциях пероксильных и алкильных радикалов с >NH- и >N- группами μ_3 -лигандов в молекуле кластера.

В работах [1–3] описаны первые примеры катализа стадий обрыва цепей окисления дигидробензолов и твердого пропилена кластерами кобальта



где $R = \text{H}$ (I), CH_3 (II), C_6H_5 (III). Продолжая эти исследования, нами обнаружен катализ стадий обрыва цепей окисления 1,4-*цис*-полиизопрена (РН).

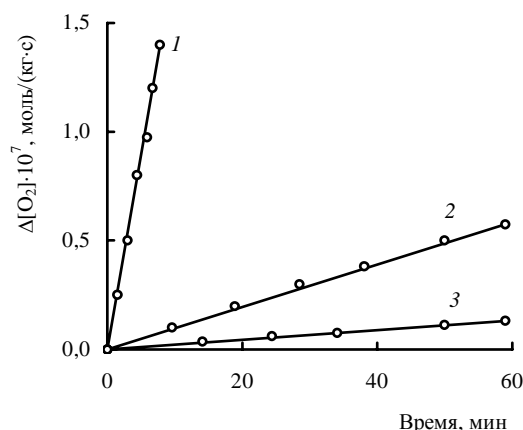
Кластеры кобальта (I)–(III) синтезированы согласно методик [4–5]. Элементный анализ (С, Н, N, Со) и ИК-спектры растворов полученных соединений в CCl_4 соответствовали формулам (I) – (III).

В качестве субстрата окисления использовали промышленные образцы безгелевого синтетического каучука СКИ-3 (мол. масса – $8,5 \cdot 10^5$ %, плотность – $0,91 \text{ г/см}^3$). Каучук очищали от возможных ингибирующих примесей трехкратным переосаждением этанолом из их 2%-х бензольных растворов. После очистки каучук содержал 91,5 % *цис*-1,4- и $\approx 0,4$ % *транс*-1,4-звеньев (метод ЯМР-спектроскопии [6]). В качестве термического инициатора цепей окисления использовали очищенный, согласно методики [7], азо-*бис*-изобутиронитрил. Расчетное количество инициатора и кластера кобальта добавляли к раствору каучука в бензоле. Полученную полимерную композицию помещали на стеклянные подложки и отгоняли растворитель с последующей сушкой полученных пленок до постоянной массы при пониженном давлении и комнатной температуре. Толщина исследуемых пленок РН изменилась в пределе 15–60 мкм. При 75 °С константа скорости иницирования азо-*бис*-изо-бутиронитрила $k_i = (7,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (измерена методом акцепторов свободных радикалов [8]). В качестве последних использовали 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол [8]. Скорость окисления образцов РН измеряли волнометрически по поглощению кислорода (методика [8]).

Носителем цепей окисления РН являются алкильные P^{\cdot} ($\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{C}^{\cdot}\text{H}\sim$) и пероксильные радикалы POO^{\cdot} ($\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{CH}(\text{OO}^{\cdot})\sim$) [9–10].

При 75 °С измеренный нами параметр окисляемости образцов каучука $(k_p/k_t)^{1/2} [\text{РН}] = 0,50 \pm 0,05$

моль/(кг·с)^{1/2}, где k_p и k_t – константы скорости продолжения и обрыва цепей окисления соответственно. При скорости иницирования цепей $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с) длина кинетической цепи окисления составляла 1120 звеньев. При этом измеряемая скорость окисления W_0 не зависела от толщины окисляемой пленки РН и парциального давления кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,02\text{--}0,1$ МПа – характерные тесты реализации кинетического режима исследуемого процесса окисления [10].



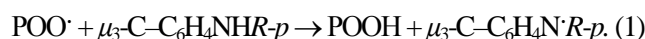
Кинетика поглощения кислорода каучуком СКИ-3 при $W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с) в отсутствие (1) и в присутствии кластеров кобальта (II) (2) и (III) (3) при их начальных концентрациях $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/кг; 75 °С, толщина пленки каучука 40 мкм, $P_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа

Исследуемые кластеры кобальта ингибируют окисление РН (рисунок). При парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,02\text{--}0,1$ МПа наблюдаемые брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления каучука $f = \tau W_i / [\text{кластер}]_0 > 2$ (таблица), где τ – теоретический период стехиометрического обрыва цепей окисления РН, рассчитанный при $f = 2$. Следовательно, исследуемые кластеры кобальта каталитически (множественно) участвуют в обрыве цепей окисления. Особо подчеркнем, что с уменьшением парциального давления кислорода параметр f возрастает (таблица).

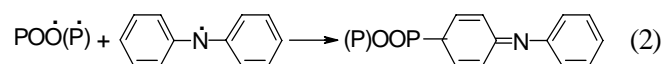
Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления каучука СКИ-3 кластерами кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p})(\text{CO})_6$ при различном парциальном давлении кислорода ($W_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг · с)), 75 °С

Заместитель R в молекуле кластера кобальта	f		
	0,02 МПа	0,04 МПа	0,1 МПа
H	12,0 ± 4	—	6,0 ± 2
CH ₃	20,0 ± 3	9,0 ± 3	7,0 ± 2
C ₆ H ₅	28,0 ± 4	15,0 ± 2	10,0 ± 2

Основным реакционным центром в исходных молекулах (I)–(III) являются NH-группы лигандов $\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-p}$ [1–3]:

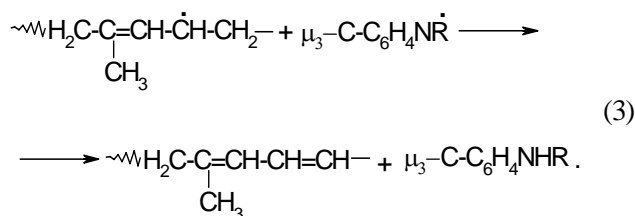


Согласно выводам работы [10], N-центрированные радикалы, образующиеся при ингибированном окислении карбоцепных полимеров свободными ароматическими аминами, рекомбинируют как с пероксильными, так и с алкильными радикалами, давая неактивные в дальнейшем обрыве цепей молекулярные продукты, например:



В соответствии с реакциями (1) и (2) параметр f должен быть равен двум. Нами же экспериментально получено $f > 2$ (таблица).

Этот необычный факт можно объяснить следующим образом. Со снижением P_{O_2} в окисляемом твердом каучуке доля алкильных радикалов R' по сравнению с пероксильными радикалами возрастает, так как $(\text{R}')/(\text{POO} \cdot) = \text{const} / P_{\text{O}_2}$ [10]. При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта по реакции *кроссдиспропорционирования*:

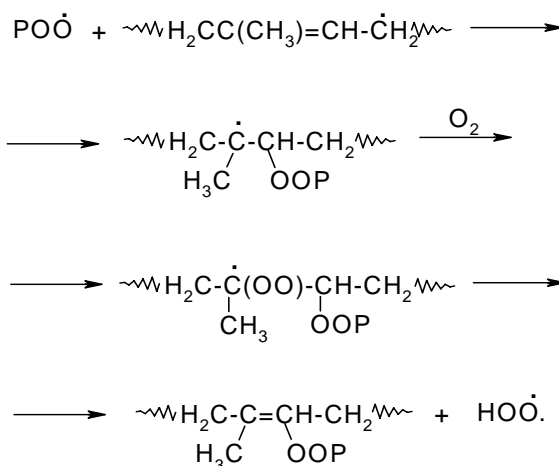


Экспериментальное подтверждение протекания реакций типа (3) получены нами в работе [3] при ингибировании кластером (III) окисления твердого полипропилена.

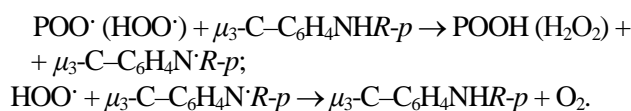
Следовательно, из чередующихся стадий (1) и (3) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления каучука исследуемыми кластерами кобальта ($f > 2$), а реакции типа (2) ведут к необратимому рас-

ходованию своеобразных катализаторов (их дезактивации).

Возможной дополнительной причиной наблюдаемых высоких значений f может быть образование гидропероксильных радикалов $\text{HOO} \cdot$ при окислении каучука, что характерно для окисления олефинов с фрагментом $-\text{CH}=\text{CH}-$ [11]:



Гидропероксильный радикал, взаимодействуя с аминильным радикалом, регенерирует исходный кластер кобальта, что создает дополнительный каталитический цикл обрыва цепей [1, 2]:



Косвенным экспериментальным фактом в пользу образования радикалов $\text{HOO} \cdot$ при окислении каучука СКИ-3 является обнаружение нами H_2O_2 наряду с основным гидропероксидом ROOH (метод селективного определения H_2O_2 каталазой *Penicilium Vitalae* [8]). Так, при скорости окисления каучука $W_0 = 2,3 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с) за 57 мин опыта образовалась $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг ROOH и $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/кг H_2O_2 (75 °С).

Таким образом, изложенные выше результаты дают новые экспериментальные факты о существовании перспективной области исследования и практического применения кластеров металлов в качестве стабилизаторов окисления каучуков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (проект 03.07/002) и фирмы “Берстед Украина” (договор 14/3-02).

Литература

- Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 23–25.

2. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Доп. НАН України*, 2002, (2), 130–134.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., *Каталіз і нафтехімія*, 2001, (9/10), 26–29.
4. Seyferth D., Hallgren J.E., Spohn R.J. et al., *J. Organometall. Chem.*, 1974, **65**, 99–107.
5. Seyferth D., Hallgren J.E., Hung P.L.K., *Ibid.*, 1973, **50**, 265–271.
6. Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л., *Контроль производства синтетических каучуков* /Под ред. И.В. Гармонова, Ленинград: Химия, 1980.
7. Гук А.Ф., Цепалов В.Ф., *Кинетика и катализ*, 1971, **12** (4), 910–915.
8. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
9. Пиотровский К.Б., Иванова Л.М., Пчелинцев В.В., Дыкина Т.В., *Журн. прикл. химии*, 1978, (7), 1635–1638
10. Денисов Е.Т., *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*, Ленинград: Химия, 1990.
11. Могилевич М.М., Плисс Е.М., *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*, Москва: Химия, 1990.

Поступила в редакцию 1 февраля 2002 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення 1,4-цис-поліізопрену кластерами кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$

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

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення 1,4-цис-поліізопрену (каучук SKI-3) кластерами кобальту загальної формули $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ ($R = \text{H, CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) при 75 °С. Обґрунтовано механізм каталізу, який реалізується в реакціях пероксильних і алкільних радикалів з >NH- і >N-групами μ_3 -лігандів у молекулі кластера.

The Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ in catalysis oxidation break of chain of 1,4-cis-polyisoprene

G.O. Kovtun, V.O. Pluzhnikov, S.A. Tsiganokov, 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 of breakaway of circuits of oxidation 1,4-cis-polyisoprene (rubber SKI-3) clusters of a cobalt, general formula $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ ($R = \text{H, CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) has been revealed at 75 °C. The gear of a catalysis taking place in interleaving reacting peroxides and alkyls of radicals with >NH- and >N- group of μ_3 -ligands in a molecule of a cluster has been substantiated.