

8. Eisenberg P., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. et al. Cagelike Precursors of High-Molar-Mass Silsesquioxanes Formed by the Hydrolytic Condensation of Trialkoxysilanes // *Macromol.* – 2000. – **33**, No 6. – P. 1940. – 1947.
9. Eisenberg P., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. et al. Silsesquioxanes Derived from the Bulk Polycondensation of [3 – (Methacryloxy)propyl]trimethoxysilane with Concentrated Formic Acid // *Ibid.* – 2002. – **35**, No 4. – P. 1160–1174.
10. Mori H., Lanzendörfer M. G., Müller A. H. E., Klee J. E. Silsesquioxane-Based Nanoparticles Formed via Hydrolytic Condensation of Organotriethoxysilane Containing Hydroxy Groups // *Ibid.* – 2004. – **37**, No 14. – P. 5228–5238.
11. Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В. и др. Алкоксильные производные полиэдральных олигосилсесквиоксанов, содержащих amino- и гидроксильные группы и гибридные материалы на их основе, полученные золь-гель методом // *Высокомолек. соединения. Сер. А.* – 2006. – **48**, № 12. – С. 2111–2121.
12. Yates C. R., Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers // *Europ. Polym. J.* – 2004. – **40**, No 7. – P. 1257–1281.
13. Zagar E., Zigon M. Molar mass distribution of a commercial aliphatic hyperbranched polyester based on 2,2-bis(methylol)propionic acid // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – 1034, No 1–2. – P. 77–83.
14. Greenwood N. N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements. Second Edition.* – Univer. of Leeds, U. K., 1997. – P. 90–99.
15. Гуменная М. А., Шевчук А. В., Бойчук В. В., Клименко Н. С., Шевченко В. В. Влияние химической природы концевых групп на структуру и свойства amino- и гидроксилсодержащих олигомерных силсесквиоксанов // *Доп. НАН України.* – 2007. – № 10. – С. 127–133.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев*  
*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, Киев*  
*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 14.06.2007*

УДК 0.83.72:541.64:541.427:541.128

© 2007

Член-корреспондент НАН України Г. О. Ковтун, Р. С. Жила,  
 Т. М. Каменєва

## Механізм інгібуючої дії фулерену C<sub>60</sub> при окисненні бензилового спирту

*It is shown that fullerene C<sub>60</sub> breaks the chains of oxidation of benzyl alcohols at interaction with alkyl and peroxy radicals. According to kinetic researches, the rate constants  $k_7$  (ROO· + C<sub>60</sub>) =  $2.84 \cdot 10^2$ ,  $k_8$  (R· + C<sub>60</sub>) =  $1 \cdot 10^7$  l/(mol·s), and the stoichiometric coefficient of chains termination reactions of oxidation  $f \approx 2$  at 50 °C.*

Молекула нанокластеру C<sub>60</sub> в хімічних перетвореннях виступає як електронно-дефіцитний суперполіолефін [1–3]. Тому фулерени C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>82</sub> та ендофулерен Sc@C<sub>82</sub> здатні інгібувати радикально-ланцюгове окиснення органічних (первинних і вторинних спиртів, алкілбензолів, стирулу, простих ліпідів тощо) та технічних продуктів на їх основі (мастильних матеріалів, рослинних олій, біопалив) в реакціях окиснення за участю носіїв ланцюгів [4–6].

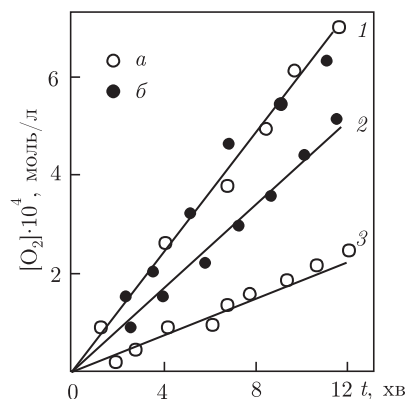
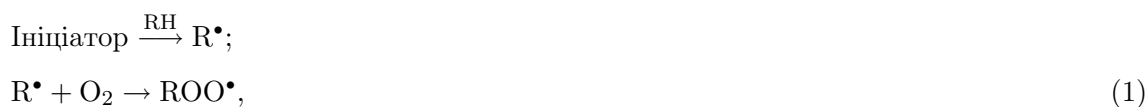


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню бензиловим спиртом (4,8 моль/л у хлоробензолі) при 50 °С і  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л · с):  
 1 — у відсутності фулерену при  $P_{O_2} = 0,21$  (а) та 1,0 атм (б); 2 — у присутності  $5,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л при  $P_{O_2} = 1,0$  та 0,21 атм (3)

Метою даної роботи є дослідження механізму інгібуючої дії фулерену  $C_{60}$  на прикладі радикально-ланцюгового окиснення бензилового спирту. Нами використано комерційний зразок фулерену  $C_{60}$  фірми Hoechst (Німеччина), а також зразки, що були надані Р. О. Качканяном та В. О. Плужніковим (ступінь чистоти > 99,4% (мас.), метод мас-спектрометрії [3]). Методики кінетичних вимірів, обробки експериментальних даних та підготовки реагентів для досліджень викладено в статтях [5, 6]. Ініціатором вільних радикалів виступав 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил марки "ч" [7, 8].

Фулерен гальмує авто- та ініційоване окиснення РН при парціальних тисках кисню  $P_{O_2} = 0,21\text{--}1,0$  атм (0,020–0,101 МПа) (рис. 1). У цьому процесі утворюються і беруть участь в елементарних стадіях два типи вільних радикалів: алкільні  $R^\bullet/C_6H_5C^\bullet OH$ / та пероксильні  $ROO^\bullet/C_6H_5CH(OO^\bullet)OH$ / [4–6, 9]. В публікаціях [4, 5] було доведено, що гальмуюча дія фулерену зумовлена його реакціями як з радикалами  $R^\bullet$ , так і з  $ROO^\bullet$ , що веде до утворення стабільних фулеренцентрованих радикалів типу  $RC_{60}^\bullet$  та  $ROOC_{60}^\bullet$ . Розглянемо загальну схему окиснення РН за умови:



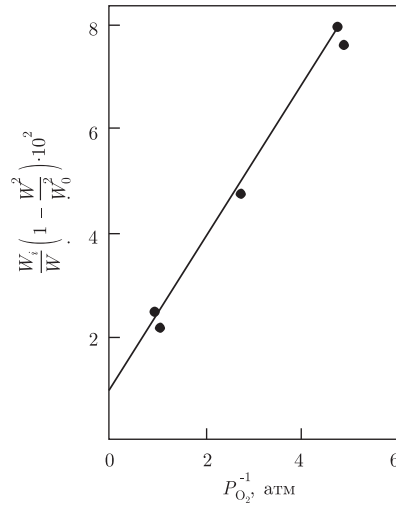


Рис. 2. Залежність параметра  $\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2}\right)$  від  $\frac{1}{P_{O_2}}$  при окисненні бензилового спирту (4,8 моль/л у хлоробензолі) при 50 °С,  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л · с)

При  $P_{O_2} \geq 0,2$  атм внесок реакцій (3)–(5) у сумарний процес окиснення RH практично відсутній [7]. Кінетичним тестом цієї умови є постійна швидкість ініційованого окиснення  $W_0$  та її незалежність від  $P_{O_2} = 0,21$ –1,0 атм (див. рис. 1).

Оскільки стаціонарна концентрація радикалів  $[ROO^\bullet]$  визначається рівнянням [7]:

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

де  $a = \left(\frac{k_7}{k_6} + \frac{k_2k_8[RH]}{k_1k_6[O_2]}\right)[C_{60}]$ , то швидкість окиснення в присутності фулерену ( $W$ ) наведемо таким чином:

$$W = k_2[RH][ROO^\bullet] = k_2a[RH]\{(1 + W_i/a^2k_6)^{1/2} - 1\}. \quad (11)$$

З урахуванням у (11) стаціонарної концентрації  $[ROO^\bullet]$  одержимо

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2}\right) = A + BP_{O_2}^{-1}, \quad (12)$$

де  $A = \frac{2k_7[C_{60}]_0}{k_2[RH]}$ ,  $B = \frac{2k_8[C_{60}]_0}{k_1\gamma}$ ,  $\gamma = \frac{[O_2]}{P_{O_2}}$ ,  $W_0 = \frac{k_2[RH]W_i^{1/2}}{k_6^{1/2}}$ .

Аналіз рівняння (12) та експериментальних даних (рис. 2) свідчить про те, що фулерен дійсно взаємодіє як з радикалами  $ROO^\bullet$ , так і з  $R^\bullet$ , оскільки параметри  $A \neq 0$ ,  $B \neq 0$ . Частку обриву ланцюгів окиснення на фулерені за участю пероксильних радикалів можна визначити за таким рівнянням:

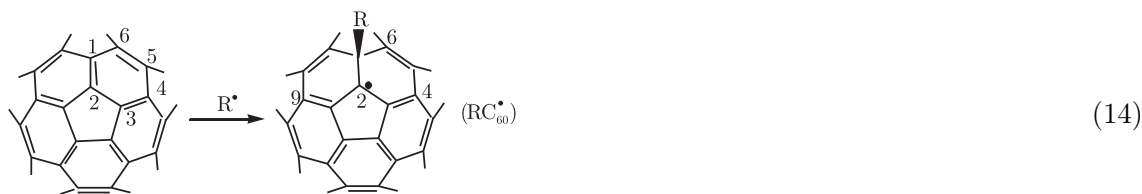
$$\beta = \frac{k_7[ROO^\bullet]}{k_7[ROO^\bullet] + k_8[R^\bullet]} = \frac{A}{A + BP_{O_2}^{-1}}. \quad (13)$$

Оскільки, згідно з даними рис. 2, величини  $A = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$  і  $B = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ , то одержимо  $\beta = 80,0$  (1,0 атм) і 8,1 (0,21 атм).

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) [9] оцінимо константу швидкості взаємодії пероксильних радикалів з фулереном:  $k_7 = 2,84 \cdot 10^2$  л/(моль · с). Для порівняння відзначимо, що відомі з літератури константи швидкості приєднання пероксильних радикалів до  $\pi$ -зв'язку молекул стиролу та фенілциклогексену становлять  $19,8 \cdot 10^2$  і  $2,84 \cdot 10^2$  л/(моль · с) при  $50^\circ\text{C}$  [10].

З урахування величин  $B [C_{60}]_0$  та коефіцієнта Генрі  $\gamma = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$  моль/(л · атм) [10] одержимо параметр  $k_8/k_1 = (0,13 \pm 0,02)$ . Якщо візьмемо оцінену, за методикою [10], константу  $k_1 = (7,9 \pm 0,6) \cdot 10^8$  л/(моль · с), одержимо константу швидкості взаємодії алкільних радикалів з фулереном:  $k_8 \approx 1 \cdot 10^7$  л/(моль · с). Зазначимо, що найбільш ефективними антиоксидантами, які взаємодіють з алкільними радикалами, є стабільні нітроксили 2,2',6,6'-тетраметилпіперидинового ряду:  $k_8 = (0,8-2,0) \cdot 10^7$  л/(моль · с) (метилметакрилат,  $50^\circ\text{C}$ ) [10]. Для бензохінону-1,4 — відомого промислового інгібітора радикальної полімеризації вінілових мономерів — величини констант обриву ланцюгів за участю алкільних радикалів становлять лише  $10^3-10^4$  л/(моль · с) при  $50^\circ\text{C}$  [7, 10]. Отже, фулерен  $C_{60}$  є ефективним акцептором алкільних радикалів у радикально-ланцюгових процесах окиснення та полімеризації органічних сполук.

Відомі результати дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу радикалів, що утворюються при взаємодії різних за будовою радикалів  $R^\bullet$  з фулереном  $C_{60}(CH_3^\bullet, \text{трет.-}C_4H_9^\bullet, \text{трет.-}C_4H_9S^\bullet, C_6H_5CH_2^\bullet, (C_6H_5)_2CH^\bullet \text{ тощо})$  та пероксильного радикала  $\text{трет.-}C_4H_9OO^\bullet$  (інертна атмосфера, концентрація джерела радикалів  $R^\bullet$  та  $ROO^\bullet$  перевищує  $[C_{60}]_0$ ), свідчить про те, що атака радикала  $R^\bullet$  селективно спрямована по 1,2- $\pi$ -зв'язку з утворенням на сферичній поверхні молекули фулерену стабільного радикала  $RC_{60}^\bullet$  [3, 11]:



На прикладі радикала  $\text{трет.-}C_4H_9C_{60}^\bullet$  встановлено [3, 11], що найбільшу спінову густину неспареного електрону локалізовано на атомах вуглецю  $C_2$  (0,33),  $C_4$  (0,17) та  $C_6$  (0,17). При цьому, замісник  $\text{трет.-}C_4H_9$  розташовується над гексагоном С-центрованого радикала  $\text{трет.-}C_4H_9C_{60}^\bullet$ . Аналогічні висновки зроблено й стосовно будови інших радикалів  $RC_{60}^\bullet$  ( $CCl_3C_{60}^\bullet, C_6H_5CH_2C_{60}^\bullet, HC_{60}^\bullet$  тощо) [3, 11]. Важливо підкреслити, що на початкових стадіях рекомбінація радикалів  $RC_{60}^\bullet$  та  $R^\bullet$  проходить за 4-С-центром (2,6-С-центри через стеричні перешкоди замісника R у  $RC_{60}^\bullet$  практично не доступні) [11]:



Подальшими парамагнітними продуктами процесу послідовних радикальних реакцій типу (14) й (15) в умовах високих концентрацій фотолітично генерованих радикалів

R• можливе утворення стабільного алільного (16) та циклопентадієнільного (17) радикалів [3, 11]:



Аналогічні (14), (15) перетворення доведено також і для пероксильного *трет.*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OO• [12] та інших O- і P-центрованих радикалів з фулеренами C<sub>60</sub> та C<sub>70</sub> [3, 11].

Для того, щоб визначити, скільки вільних радикалів взаємодіє з молекулою C<sub>60</sub> та продуктами його перетворення в умовах інгібованого окиснення RH за період Δt, необхідно оцінити відповідний кінетичний параметр — стехіометричний коефіцієнт інгібування *f* [7] при  $W_i \approx \text{const}$ :

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

Для цього концентрацію [C<sub>60</sub>]<sub>t</sub>, що присутня в досліді на момент *t*, можна розрахувати за швидкістю окиснення *W<sub>t</sub>* в момент *t* [7, 8]:

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

У досліді, коли [C<sub>60</sub>]<sub>0</sub> = 5,6 · 10<sup>-4</sup> моль/л, *W*<sub>0</sub> = 9,9 · 10<sup>-7</sup> моль/(л · с), *W* = 2,9 · 10<sup>-7</sup> моль/(л · с), *P*<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,21 атм (див. рис. 1) при *t* = 4,3 · 10<sup>3</sup> с, *W<sub>t</sub>* = 6,5 · 10<sup>-7</sup> моль/(л · с) (α = 0,76 частка реакції (6) в обриві ланцюгів окиснення [7, 8]). Підставивши ці дані в рівняння (18) та (19), одержимо *f* = 2,3. Отже, стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH фулереном C<sub>60</sub> близький до двох, що знаходиться у хорошій відповідності зі схемою реакцій (7)–(9).

Таким чином, фулерен C<sub>60</sub> стехіометрично обриває ланцюги окиснення бензилового спирту, одночасно взаємодіючи з алкільними та пероксильними радикалами. За даними кінетичних досліджень, вперше оцінено константи швидкості та стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH при 50 °С. Одержані результати свідчать про існування нової області використання фулеренів як нових ефективних інгібіторів окиснення органічних сполук та матеріалів на їх основі.

1. Багрій Е. И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии. – 1999. – 68 (11). – С. 979–998.
2. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: АДЕФ-Украина, 2001. – 147 с.

3. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. и др. Фуллерены. – Москва: Экзамен, 2005. – 688 с.
4. Zhila R. S., Kameneva T. M., Kovtun G. O. Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>82</sub> – bioantioxidants of simple lipids // Ukr. – German. Symp. “Nanobiotechnology – Current State and Future Prosp. for Cooperation”: Thes. Reports, Kyiv, Dec. 14–16, 2006. – Киев, 2006. – P. 169–170.
5. Ковтун Г. О., Жила Р. С., Каменева Т. М. Обрив ланцюгів окиснення органічних сполук фулереном C<sub>60</sub> // Доп. НАН України. – 2007. – № 9. – С. 117–120.
6. Kovtun G. A., Kameneva T. M. Catalysis of organic compounds oxidation chains termination by nano-clusters of metals // Materials Intern. Meeting “Clusters and Nanostructured Materials” (CNM – 2006). – Uzhgorod, Ukr., Oct. 9–12, 2006. – Ужгород, 2006. – P. 275–276.
7. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.
8. Азатян В. В., Денисов Е. Т. Ингибирование цепных реакций. – Черногловка: РАН, 1997. – 267 с.
9. Шендрик А. Н., Мыцык Н. П. Кинетические параметры окисления бензилового спирта // Кинетика и катализ. – 1977. – **18**, вып. 4. – С. 1077.
10. Могилевич М. М., Плисс Е. М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. – Москва: Химия, 1990. – 240 с.
11. Тумановский Б. Л. Исследование методом ЭПР радикальных реакций C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> // Изв. АН. Сер. Химия. – 1996. – № 10. – С. 2396–2406.
12. Liangbing G., Shaohua H., Xiang Z., Aixin Z. et al. Fullerenes as a tert-Butylperoxy Radical Trap, Metal Catalyzed Reaction of tert-Butyl Hydroperoxide with Fullerenes, and Formation of the First Fullerene Mixed Peroxides C<sub>60</sub>(O)(OO<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> and C<sub>70</sub>(OO<sup>t</sup>Bu)<sub>10</sub> // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124** (45). – P. 13384–13385.

Інститут біоорганічної хімії  
та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшло до редакції 29.05.2007

УДК 541.18:542.8:632.12.122

© 2007

Член-кореспондент НАН України **Б. Ю. Корнілович, Н. О. Міщук,  
О. Л. Маковецький, Л. М. Спасьонова, В. А. Завгородній**

## Нестационарні електрокінетичні процеси в природних дисперсних системах

*The investigations of the electrokinetic decontamination of soil from uranium and copper are performed. It is shown that the joint action of electrochemical, physicochemical, and chemical factors promotes an essential nonuniformity and nonstationarity of electroosmosis and electromigration, which decelerates the decontamination and complicates its optimization.*

Забруднення навколишнього середовища токсичними сполуками важких металів та радіонуклідів потребує вдосконалення існуючих та розробки нових ефективних методів їх видалення з природних та техногенних дисперсних систем — ґрунтів, мулів, шламів тощо. Серед ремедіаційних методів одним з найбільш перспективних є електрокінетичний метод, що базується на використанні електричного поля для видалення забруднювальних речовин [1, 2]. Виникаючи в дисперсному середовищі під впливом електричного поля, електроосмотичний та електроміграційний потоки обумовлюють видалення речовин одночасно в іонному та молекулярному станах, що дає змогу потенційного застосування цього методу для широкого кола органічних та неорганічних токсикантів [3].