

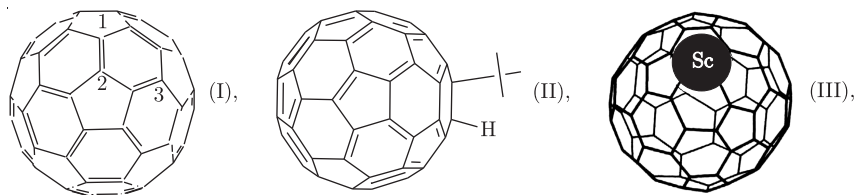
Член-кореспондент НАН України **Г. О. Ковтун**, **Р. С. Жила**,
Т. М. Каменєва, **В. О. Плужніков**

Фулерени — антиокисні присадки до нафтопродуктів

It is shown that fullerenes (C_{60} , $tert-C_4H_9C_{60}H$, $Sc@C_{82}$) are antioxidative additives to oil products (mineral and synthetic oils, fuel). Fullerene C_{60} breaks the oxidation chains of basic oil MAC-35 by interacting with alkyl and peroxy radicals simultaneously ($120^\circ C$).

Розробка з 1990 р. препаративного методу синтезу фулеренів сприяла активному пошуку перспективних напрямів їх застосування [1].

Нами вперше показано, що вільні фулерени C_{60} (C_{70}) (I), їх екзо-(II) та ендопохідні $Sc@C_{82}$ (III)



здатні інгібувати радикально-ланцюгове окиснення товарних нафтопродуктів на мінеральній та синтетичній основах.

Матеріали та методи дослідження. У процесі роботи використовували зразки фулерену C_{60} , що були надані канд. хім. наук Р. О. Кочканяном (ступінь чистоти 99,5%, метод мас-спектрометрії [1]). Зразки сполук C_{70} , (II) й (III) синтезували за методиками роботи [1] (ступінь чистоти 99,1%).

Ефективність антиокисної дії фулеренів визначали за початковою швидкістю ініційованого окиснення нафтопродуктів (W) та за величиною періоду індукції їх автоокиснення (τ) при температурі $120\text{--}180^\circ C$ [2].

Дизельне паливо Л-0,5, базова мінеральна (I-12A) та синтетичні оливи (фракція алкілбензолів MAC-35, естери на основі пентаеритриту та фракції кислот $C_5 - C_9$) очищували від можливих інгібуючих домішок шляхом одноразового пропускання через колонку з активованим оксидом алюмінію в атмосфері аргону ($50^\circ C$). Як ініціатор вільних радикалів використовували пероксид кумолу [2].

Результати досліджень та їх обговорення. Фулерени (I) — (III) гальмують авто- та ініційоване окиснення нафтопродуктів (рис. 1; 2). При цьому вони конкурують з відомими промисловими антиокисними присадками до нафтопродуктів. Наприклад, при $[C_{60}]_0 = 0,1\%$ (мас.) період індукції на кінетичній кривій поглинання кисню базовою мінеральною оливою I-12A ($160^\circ C$) $\tau = (43 \pm 4)$ хв. При тих самих умовах експерименту для відомого промислового антиоксиданта 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу $\tau = (19 \pm 3)$ хв.

На прикладі ініційованого окиснення базової оливи MAC-35 показано, що початкова швидкість її окиснення обернено пропорційна концентрації фулерену C_{60} (див. рис. 2, а)

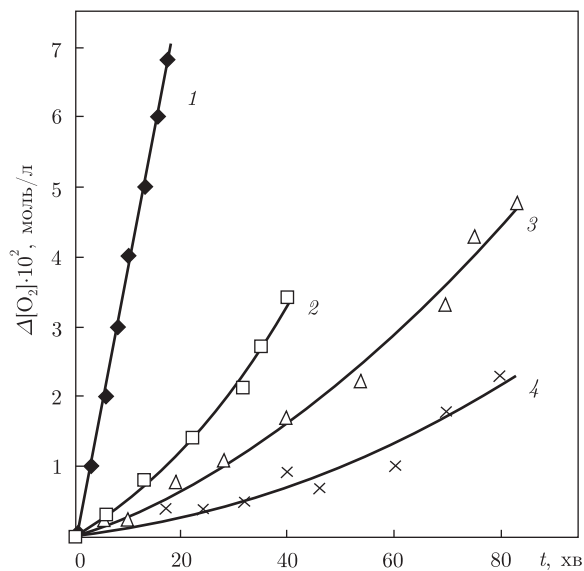


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню (процес автоокиснення) базовою оливою МАС-35 (фракція алкілбензолів) при 160 °С у відсутності антиокисних присадок (1) та при початковій концентрації фулеренів $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л: *tert*-C₄H₉C₆₀H (2); C₆₀ (3); Sc@C₈₂ (4)

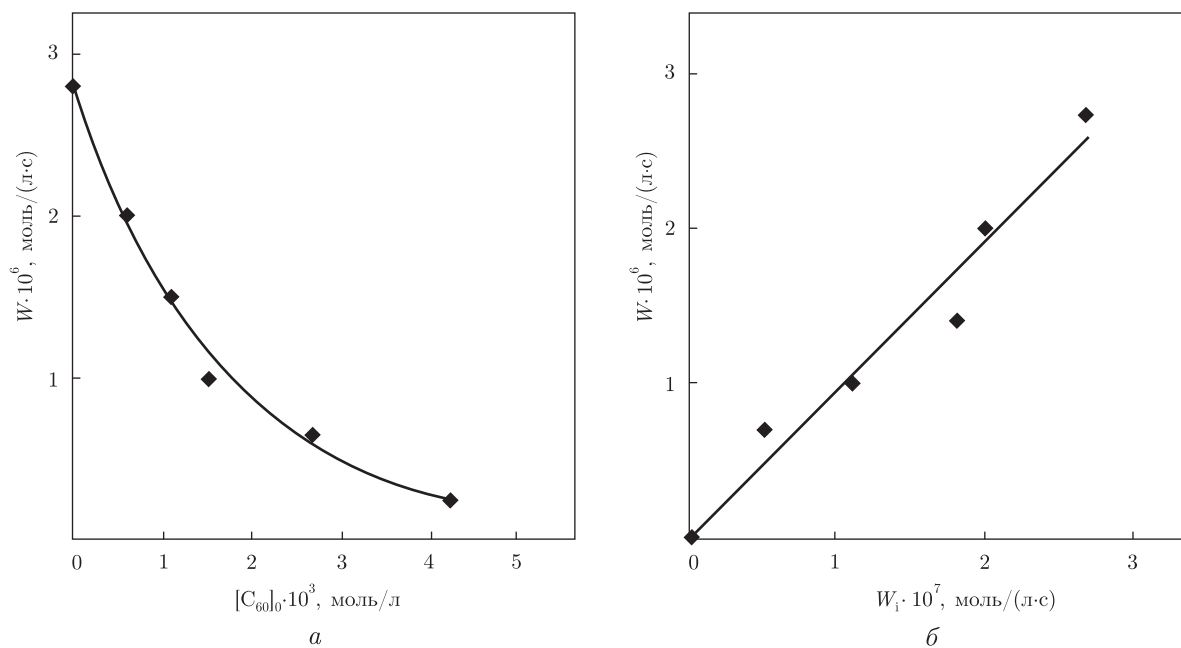


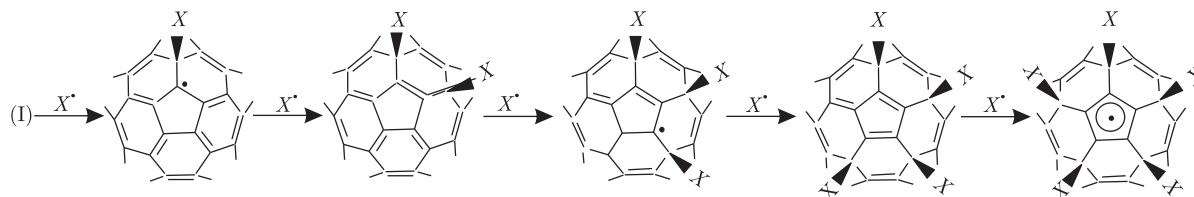
Рис. 2. Залежність швидкості ініційованого окиснення базової оливи МАС-35: *a* — від початкової концентрації фулерену C₆₀ при 120 °С, $W_i = 1,1 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с); *б* — від швидкості ініціювання W_i при початковій концентрації фулерену $[C_{60}]_0 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, парціальному тиску кисню 0,1 МПа при 120 °С

та прямо пропорційна швидкості ініціювання ланцюгів окиснення (W_i), тобто описується кінетичним рівнянням:

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

Однак залежність швидкості W від парціального тиску кисню — нелінійна. При $120\text{ }^\circ\text{C}$, $W_i = 1,2 \cdot 10^{-7}$ моль/(л · с) та $[C_{60}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л порядок швидкості окиснення за концентрацією кисню дорівнює $0,71 \pm 0,05$. Одержані закономірності є характерним кінетичним тестом щодо участі в обриві ланцюгів окиснення базової оливи як алкільних R^\cdot , так одночасно і пероксильних ROO^\cdot радикалів [2–4].

Дослідження кінетичних закономірностей, складу проміжних та кінцевих продуктів окиснення індивідуальних органічних сполук (стирол, алкілбензоли, гексаметилфосфотриамід), інгібованого фулереном C_{60} , вперше дозволило обґрунтувати механізм обриву ланцюгів окиснення [1, 3–5]. Показано, що фулерен C_{60} стехіометрично обриває ланцюги окиснення одночасно з R^\cdot і ROO^\cdot радикалами [3, 4]:



де $X = R, ROO$.

Залежно від природи радикалів X^\cdot , брутто-стехіометричний коефіцієнт інгібування (f), який показує скільки вільних радикалів взаємодіє з молекулою фулерену і продуктами його перетворення, перш ніж процес окиснення досягне неінгібованого стану, змінюється від 2 (бензиловий спирт) до 5 (гексаметилфосфотриамід) ($50\text{ }^\circ\text{C}$) [3, 4]. Зазначимо, що відомі антиокисні присадки до нафтопродуктів на основі хінонів, фенолів або ароматичних амінів стехіометрично обривають ланцюги окиснення з алкільними чи з пероксильними радикалами ($f = 1-2$) [2].

Роботу виконано за фінансової підтримки комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України: “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології” та цільової наукової програми ІБОНХ НАН України “Альтернативна сировина нафтохімії: нові продукти та процеси”.

1. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. и др. Фуллерены. – Москва: Экзамен, 2005. – 688 с.
2. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.
3. Ковтун Г. О., Жила Р. С., Каменева Т. М. Механізм інгібуючої дії фулерену C_{60} при окисненні бензилового спирту // Доп. НАН України. – 2007. – № 12. – С. 138–143.
4. Ковтун Г. О., Жила Р. С., Каменева Т. М. Кінетична модель інгібуючої дії фулерену C_{60} при окисненні бензилового спирту // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С. 97–100.
5. Liangbing G., Shaohua H., Xiang 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 $C_{60}(O)(OO^tBu)_4$ and $C_{70}(OO^tBu)_{10}$ // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – 124 (45). – P. 13384–13385.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 25.02.2008