

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

## Кінетика та механізм інгібуючої дії фулерену C<sub>60</sub> при окисненні гексаметилтриамідфосфату

*It has been shown that fullerene C<sub>60</sub> terminates oxidation chains of hexamethylphosphoramide on the interaction with alkyl and peroxy radicals. According to the kinetic researches, the rate constants  $k(\text{ROO}\cdot + \text{C}_{60}) = 9 \cdot 10^3 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  and  $k(\text{R}\cdot + \text{C}_{60}) = 8.2 \cdot 10^7 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  and the stoichiometric coefficient of termination of oxidation chains  $RH f = 5.4 \pm 0.4$  are estimated at 50 °C, where  $R = (\text{O})\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ .*

Молекула нанокластеру C<sub>60</sub> у хімічних перетвореннях є акцептором вільних радикалів [1–3]. Тому фулерени (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>82</sub> тощо) здатні інгібувати радикально-ланцюгове окиснення індивідуальних органічних сполук та технічних сумішей на їх основі [4–6].

Авторами даного повідомлення вперше досліджено кінетику та механізм інгібуючої дії фулерену C<sub>60</sub> при окисненні гексаметилтриамідфосфату (O)P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (RH).

**Експериментальна частина.** Використовували зразки фулерену C<sub>60</sub>, що були надані канд. хім. наук Р. О. Кочканяном та канд. хім. наук В. О. Плужніковим (ступінь чистоти > 99,6% за масою, метод мас-спектрометрії [3]). Антиокиснювальні властивості фулерену досліджували методом ініційованого окиснення органічних сполук [7, 8]. Гексаметилтриамідфосфат (марка “ч”, фірма “Fluka”) очищали від можливих інгібуючих домішок шляхом одноразового пропускання через колонку з активованими оксидом алюмінію та вугіллям з подальшою дистиляцією в атмосфері аргону. Як ініціатор ланцюгів окиснення використовували 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил марки “ч” [7], що був очищений перекристалізацією з етанолу. Константу швидкості ініціювання ( $k_i = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ , 50 °C) розраховували, згідно з даними [7]. Носіями ланцюгів окиснення RH виступають алкільні R<sup>•</sup> і пероксильні радикали ROO<sup>•</sup>, де  $R = (\text{O})\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ .

**Результати експерименту.** Швидкість інгібованого фулереном окиснення RH (2,87 моль/л у хлоробензолі) (W) зменшується симбатно зниженню парціального тиску O<sub>2</sub> в межах від P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,0 до 0,2 атм (рис. 1). Для цих самих умов експерименту швидкість неінгібованого окиснення RH (W<sub>0</sub>) не залежить від P<sub>O<sub>2</sub></sub>. Ці закономірності є характерним кінетичним тестом, що вказує на участь фулерену в обриві ланцюгів окиснення одночасно з алкільними R<sup>•</sup> та пероксильними ROO<sup>•</sup> радикалами [7, 8], і описуються таким рівнянням (рис. 2) [6]:

$$\frac{W_i}{W} \left( 1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = A + B P_{\text{O}_2}^{-1}, \quad (1)$$

де W<sub>i</sub> – швидкість ініціювання вільних радикалів, W = W<sub>0</sub> при [C<sub>60</sub>]<sub>0</sub> = 0,

$$A = \frac{2k_{\text{ROO}}[\text{C}_{60}]_0}{k_p[\text{RH}]}, \quad B = \frac{2k_R[\text{C}_{60}]_0}{k_{\text{O}_2}\gamma}, \quad \gamma = \frac{[\text{O}_2]}{P_{\text{O}_2}}$$

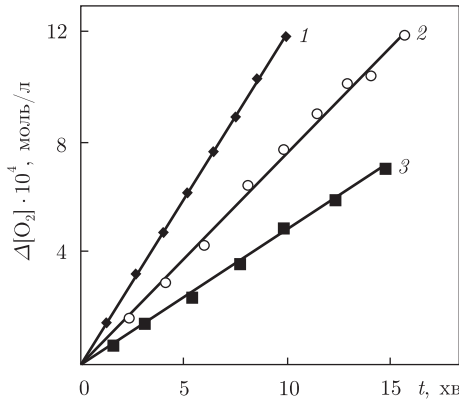


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню гексаметилтриамідфосфатом при 50 °С і  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л · с):  
 1 — у відсутності фулерену при  $P_{O_2} = 0,21$  атм;  
 2 —  $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $P_{O_2} = 1,0$  атм; 3 —  $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $P_{O_2} = 0,21$  атм

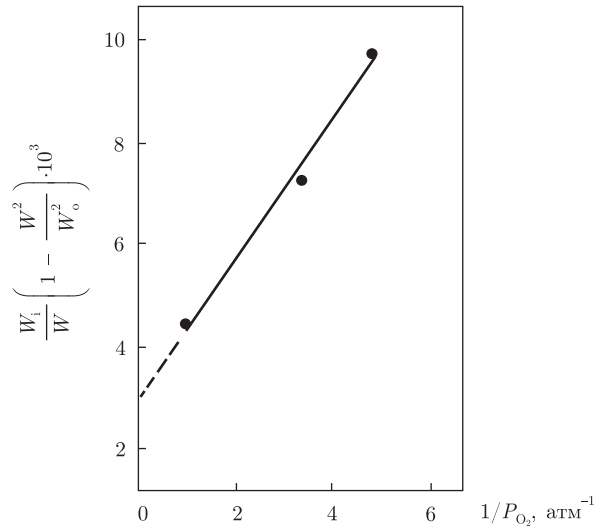


Рис. 2. Залежність параметра  $(W_i/W) \cdot (1 - W^2/W_0^2)$  від  $1/P_{O_2}$  при інгібованому окисненні гексаметилтриамідфосфату; 50 °С,  $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л · с)

(тут  $k_p$ ,  $k_R$ ,  $k_{ROO}$  та  $k_{O_2}$  — константи швидкості взаємодії радикалів у реакціях  $(ROO^\bullet + RH)$ ,  $(R^\bullet + C_{60})$ ,  $(ROO^\bullet + C_{60})$ ,  $(R^\bullet + O_2)$  відповідно;  $\gamma$  — коефіцієнт Генрі).

З урахуванням величин  $A$  (див. рис. 2)  $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $[RH] = 2,87$  моль/л та  $k_p = 11,6$  л/(моль · с) оцінено константу швидкості  $k_{ROO} = 9 \cdot 10^3$  л/(моль · с). Для порівняння відзначимо, що відома з літератури константа швидкості приєднання  $\alpha$ -оксибензилпероксильних радикалів до фулерену  $k_{ROO} = 2,8 \cdot 10^2$  л/(моль · с) [6].

Частку обриву ланцюгів окиснення на фулерені за участю пероксильних радикалів можна визначити за таким рівнянням:

$$\beta = \frac{k_{ROO}[ROO^\bullet]}{k_{ROO}[ROO^\bullet] + k_R[R]} = \frac{A}{A + BP_{O_2}} \quad (2)$$

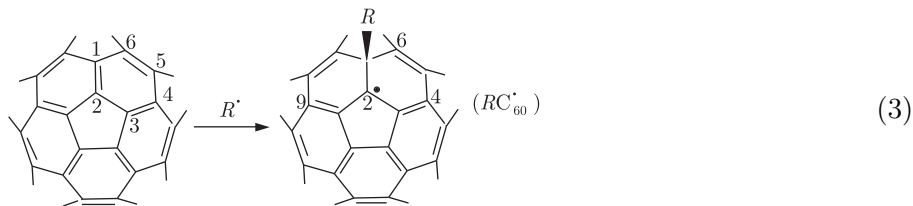
Згідно з цим рівнянням, отримаємо  $\beta = 65\%$  (1 атм) і  $\beta = 25\%$  (0,2 атм).

З урахуванням величин  $B$  (див. рис. 2)  $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л та коефіцієнта Генрі  $\gamma = 1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/(л · атм) [9] розраховано параметр  $k_R/k_{O_2} = 1,6$ . Якщо візьмемо оцінену, за методикою [9], константу швидкості  $k_{O_2} = (5,2 \pm 0,6) \cdot 10^7$  л/(моль · с), отримаємо константу швидкості взаємодії алкільних радикалів з фулереном  $k_R = 8,2 \cdot 10^7$  л/(моль · с). Відомо, що для реакції бензильних радикалів з фулереном  $C_{60}$  величина  $k_R = 2,9 \cdot 10^7$  (50 °С; розчинник — бензол; метод ЕПР) [10], а для  $\alpha$ -бензильних радикалів —  $1 \cdot 10^7$  л/(моль · с) (розчинник — бензиловий спирт; 50 °С) [6].

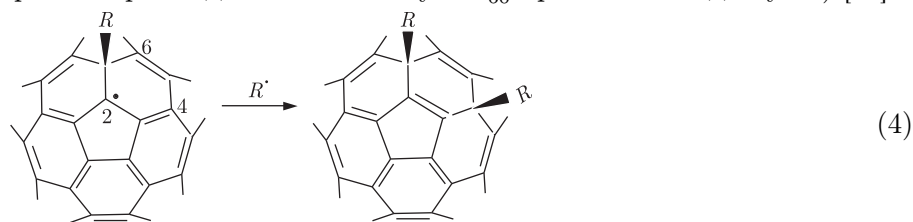
Зазначимо, що найбільш ефективними антиоксидантами, які взаємодіють з алкільними радикалами, є стабільні нітросильні радикали 2,2',6,6'-тетраметилпіперидинового ряду:  $k_R = (0,8-2,0)10^7$  л/(моль · с) (метилметакрилат, 50 °С) [7-9]. Для бензохінона-1,4 — відомого промислового інгібітора радикальної полімеризації вінілових мономерів — величини констант обриву ланцюгів за участю алкільних радикалів становлять лише  $10^3-10^4$  л/(моль · с)

(50 °C) [9]. Отже, фулерен  $C_{60}$  є ефективним акцептором алкільних радикалів у радикально-ланцюгових процесах окиснення та полімеризації органічних сполук.

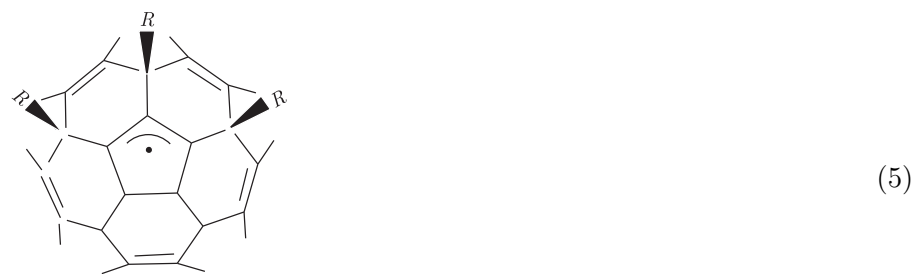
Відомі результати дослідження спектрів електронно-парамагнітного резонансу радикалів, що утворюються при взаємодії різних за будовою алкільних радикалів ( $CH_3^{\bullet}$ , *трет*- $C_4H_9^{\bullet}$ , *трет*- $C_4H_9S^{\bullet}$ ,  $C_6H_5CH_2^{\bullet}$ ,  $(C_6H_5)_2CH^{\bullet}$ , ...) з фулереном в інертній атмосфері, свідчать про те, що атака алкільного радикала 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 *трет*- $C_4H_9C_{60}^{\bullet}$  встановлено [3, 11], що найбільшу спінову густину неспареного електрона локалізовано на атомах вуглецю  $C_2$  (0,33),  $C_4$  (0,17) та  $C_6$  (0,17). При цьому замісник *трет*- $C_4H_9$  розташовується над гексагоном С-центрованого радикала *трет*- $C_4H_9C_{60}^{\bullet}$ . Аналогічні висновки зроблено й стосовно будови інших фулеренцентрованих радикалів  $RC_{60}^{\bullet}$  ( $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ ,  $C_6H_5CH_2C_{60}^{\bullet}$ ,  $HC_{60}^{\bullet}$  тощо) [3, 12]. Важливо підкреслити, що на початкових стадіях рекомбінація радикалів  $RC_{60}^{\bullet}$  та  $R^{\bullet}$  відбувається за 4-С-центром (2,6-С-центри через стеричні перешкоди замісника  $R$  у  $RC_{60}^{\bullet}$  практично не доступні) [11]:



Парамагнітними продуктами процесу послідовних радикальних реакцій типу (3) й (4) в умовах високих концентрацій фотолітично генерованих радикалів  $R^{\bullet}$  можливе утворення стабільного алільного (5) та циклопентадієнільного (6) радикалів [3]:



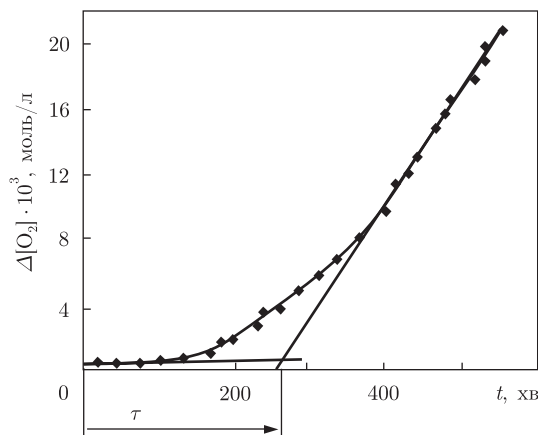


Рис. 3. Приклад визначення періоду індукції  $\tau$  на кінетичній кривій поглинання кисню гексаметилтриамідфосфатом при  $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $W_1 = 3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л · с) та  $P_{O_2} = 0,21$  атм;  $50^\circ\text{C}$

Аналогічні (3), (4) перетворення доведено також і для пероксильного *трет*- $C_4H_9OO\cdot$  [12] та інших O- і P-центрованих радикалів з фуллеренами  $C_{60}$  та  $C_{70}$  [3, 11].

Стехіометричний коефіцієнт інгібування окиснення  $RH$  ( $f$ ), який показує, скільки вільних радикалів взаємодіє з молекулою  $C_{60}$  та продуктами його перетворення за період часу  $\tau$ , коли швидкість окиснення  $W$  досягне значення  $W_0$ , визначали за таким рівнянням (рис. 3) [7]:

$$f = \frac{\tau W_1}{[C_{60}]_0}. \quad (7)$$

Згідно з даними рис. 3, отримаємо  $f = 5,4 \pm 0,4$ . Отже, стехіометричний коефіцієнт, що знаходиться у відповідності зі схемою реакцій (3)–(6), близький до 5.

Таким чином, фулерен  $C_{60}$  стехіометрично обриває ланцюги окиснення гексаметилтриамідфосфату, одночасно взаємодіючи з алкільними та пероксильними радикалами. За даними кінетичних досліджень, оцінено константи швидкості та стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення при  $50^\circ\text{C}$ .

1. Каракулова Е. Н., Багрий 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., Шульга Ю. М., Черногоренко А. В., Плишук В. К., Загинайченко С. Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: АДЕФ-Украина, 2001. – 148 с.
3. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. – Москва: Экзамен, 2005. – 688 с.
4. Zhila R. S., Kameneva T. M., Kovtun G. O. Fullerenes  $C_{60}$  and  $C_{82}$  – bioantioxidants of simple lipides // Ukr. – Germ. symp. “Nanobiotechnology – Current State and Future Prospects for Cooperation”: Thes. of reports, Kyiv, 14–16 Dec., 2006. – Київ, 2006. – Р. 169–170.
5. Ковтун Г. О., Жила Р. С., Каменева Т. М. Обрыв ланцюгів у реакції окиснення органічних сполук фуллереном  $C_{60}$  // Доп. НАН України – 2007. – № 9. – С. 117–120.
6. Ковтун Г. О., Жила Р. С., Каменева Т. М. Механізм інгібуючої дії фуллерену  $C_{60}$  при окисненні бензилового спирту // Там само. – 2007. – № 12. – С. 138–143.
7. Ковтун Г. А., Плузжников В. А. Химия ингибиторов окисления. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.
8. Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций. – Черногловка: Ред.-изд. отд. ИХФЧ РАН, 1997. – 268 с.
9. Могилевич М. М., Плисс Е. М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. – Москва: Химия, 1990. – 240 с.

10. *Walbiner M., Fisher H.* Rate constants for the addition of the benzyl radical to C<sub>60</sub> in solution // *J. Phys. Chem.* – 1993. – 97 (19). – P. 4880–4881.
11. *Туманский 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. 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 21.03.2008*

УДК 541.18

© 2008

**Т. В. Мурланова, П. В. Вакулук, В. В. Нижник**

## **Імобілізація хітозану на поверхні трекових мембран**

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)*

*A method for the chitosan immobilization on the surface of track polyethyleneterephthalate membranes with a preliminary treatment of their surface by a water solution of sodium periodate is developed. The produced membranes have antibacterial characteristics stable in time.*

Трекові мембрани, які характеризуються сукупністю паралельних циліндричних пор однакового розміру, знаходять застосування при водоочищенні [1]. Значними недоліками є їх гідрофобність, схильність до біологічного забруднення та біодеструкції [2, 3]. Поява бактерій на поверхні мембран викликає падіння їх проникності через блокування пор та спричинює вторинне забруднення очищеної води продуктами метаболізму [4]. Для запобігання вказаних явищ проводять дослідження по розробці методів формування та модифікування мембран біоцидними реагентами різної хімічної природи [4, 5].

Враховуючи викладене, авторами даного повідомлення було отримано поліетилентерефталатні мембрани з антибактеріальною активністю, шляхом імобілізації на їх поверхні природного полімеру хітозану. Хітозан є біологічно активним полімером завдяки наявності в складі його макромолекул функціональних груп, що мають позитивний заряд, який згубно впливає на мікроорганізми. Цей полімер є нетоксичним і ефективним при очищенні та знезараженні води [5].

**Матеріали і методи досліджень.** Нами використано трекові поліетилентерефталатні (ПЕТФ) мембрани з діаметром пор 0,05 мкм (виробництво ОІЯД м. Дубна, Росія), а також хітозан — полі-β-(1,4)-N-ацетил-D-глюкозамін з молекулярною масою 400 кДа (“Fluka”).

Імобілізацію хітозану на поверхню мембран проводили за такою методикою: відмиті етанолом мембрани витримували в 0,1 моль/л розчині NaIO<sub>4</sub> при 60–90 °С протягом 0,5–3 год (у середовищі повітря або в атмосфері аргону), після чого мембрани обробляли 2% розчином хітозану в оцтовій кислоті при кімнатній температурі протягом 0,5–24 год. Загальна схема імобілізації хітозану має вигляд