

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



ГАЗЕЕВА ДИЛАРА РАДИКОВНА

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНАМИ C₆₀, C₇₀
И ПРОИЗВОДНЫМИ C₆₀ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И
ЭТИЛБЕНЗОЛА**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Галимов Дим Иршатович

Уфа – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 9 |
| 1.1. Радикальные реакции с участием фуллеренов C_{60} и C_{70} | 9 |
| 1.2. Фуллерены C_{60} , C_{70} и их производные как ингибиторы окисления | 21 |
| 1.3. Общие представления об ингибиторах окисления и механизме жидкофазного окисления углеводородов | 30 |
| 1.4. Заключение по литературному обзору | 36 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 37 |
| 2.1. Исходные реагенты, растворители, газы и методы очистки | 37 |
| 2.2. Измерения фото- и хемилюминесценции | 39 |
| 2.3. Методика оценки ингибирующей активности фуллеренов..... | 42 |
| 2.4. Методики анализа исходных веществ и продуктов реакции..... | 43 |
| ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ | 46 |
| 3.1. Ингибирование фуллеренами C_{60} и C_{70} радикально-цепного окисления кумола и этилбензола | 46 |
| 3.1.1. Анализ продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с радикальными интермедиатами, генерируемыми при окислении кумола..... | 47 |
| 3.1.2. Кинетические закономерности жидкофазного окисления кумола и этилбензола в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} | 57 |
| 3.1.3. Исследование ингибированного окисления кумола в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} методом хемилюминесценции | 66 |
| 3.2. Кинетические закономерности жидкофазного окисления кумола в присутствии циклопропановых аддуктов фуллерена C_{60} | 73 |

| | |
|--|----|
| 3.3. Хемилюминесцентное исследование устойчивости пероксидов фуллерена C_{60} к действию температуры, окислителей и ультрафиолетового облучения..... | 79 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 83 |
| ВЫВОДЫ | 86 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ | 87 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 89 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Впервые термин «губка радикалов» был использован в статье «Radical reactions of C₆₀», опубликованной в 1991 году в журнале Science. Американские ученые Пол Крусик (P.J. Crusic) и Джон Мортон (J.R. Morton) применили его по отношению к фуллерену C₆₀ в силу высокого сродства к электрону и большого числа сопряженных двойных связей в молекуле C₆₀, легко принимающих свободные радикалы. К этому времени уже имелись сведения о способности C₆₀ присоединять до 15 бензильных и 34 метильных радикалов. Такая высокая химическая активность фуллерена в реакциях полиприсоединения легла в основу многих практических приложений и поспособствовала развитию нового направления в области «радикальной» химии фуллеренов – изучение их антиоксидантных свойств.

Фуллерен C₆₀ и его гомолог – фуллерен C₇₀ – а также ряд производных C₆₀ проявляют активность в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции полимеров, перекисного окисления липидов, инициированного окисления углеводов и ряда других окислительных химических и биохимических процессов. Одной из нерешенных проблем в изучении ингибирующего действия фуллеренов на окислительные процессы является установление ключевой стадии, ответственной за этот эффект. Хорошо известно, что при окислении углеводов образуются два основных типа радикалов – алкильные (R[•]) и пероксильные (ROO[•]). В этой связи, ингибирующее действие фуллеренов может быть связано с присоединением радикалов R[•] и/или ROO[•]. Литературные данные, касающиеся этой проблемы, весьма противоречивы. Эти противоречия во многом связаны с тем, что при изучении механизма ингибирующего действия фуллеренов использовались разные модельные системы окисления, методы обработки полученных результатов, температурные режимы проведения реакции и т.д. Поэтому исследование реакционной способности фуллеренов C₆₀ и C₇₀ по отношению к пероксильным и алкильным радикалам, образующимся при инициированном окислении углеводов, является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планами Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН) по теме «Механизмы генерации и дезактивации каталитически активных и электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов, фуллеренов и тетраоксанов» № госрегистрации 01201460336 и поддержана грантом РФФИ № 14-03-97050 р_поволжье_а «Механизм антиоксидантного действия каркасных молекул C₆₀ и C₇₀ – ключ к пониманию химических и биохимических процессов с участием фуллеренов».

Степень разработанности темы. Анализ литературных данных, проведенный в рамках диссертационной работы, свидетельствует о том, что изучению антиокислительных свойств фуллеренов и их производных уделяется значительное внимание в связи с перспективой их применения в медицине и создании фуллеренсодержащих полимеров. Примеры ингибирующего действия фуллеренов обнаружены в экспериментах *in vitro*, *in vivo*, при жидкофазном окислении органических соединений, в том числе липидов, термоокислительной деструкции полимеров и т.д. Одной из нерешенных проблем в этой области химии фуллеренов является установление ключевой стадии, ответственной за ингибирующий эффект. Природа аддуктов фуллерена, образующихся в ходе ингибированного окисления органических соединений, также не установлена.

Цель работы¹: определение и количественная оценка реакционной способности фуллеренов C₆₀ и C₇₀ по отношению к пероксильным радикалам, генерируемым при инициированном окислении углеводов.

В соответствии с поставленной целью определены следующие наиболее важные **задачи**:

¹ Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору, заслуженному деятелю науки Российской Федерации Рамилю Гарифовичу Булгакову за участие в разработке темы исследования, ценные советы и постоянную поддержку при выполнении работы.

- оценка эффективности фуллеренов C_{60} и C_{70} в качестве ингибиторов на примере модельных реакций окисления кумола и этилбензола;
- изучение влияния природы адденда, ковалентно связанного с каркасом C_{60} , на эффективность ингибирования процесса окисления кумола;
- идентификация продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с радикальными интермедиатами окисления изопропилбензола (кумола) с привлечением современных физико-химических методов анализа;
- изучение способности продуктов присоединения радикалов $ROO\cdot$ к молекуле C_{60} –пероксидов фуллерена C_{60} – к генерации электронно-возбужденных состояний при их термическом распаде, а также при распаде, промотируемом металлами переменной валентности.

Научная новизна. Волюмометрическим измерением количества поглощенного кислорода и определением начальных скоростей окисления модельных субстратов – кумола и этилбензола изучены кинетические закономерности ингибирующего действия фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также некоторых циклопропановых производных C_{60} . Количественная оценка антиоксидантной способности фуллеренов C_{60} и C_{70} также проведена по ослаблению интенсивности хемилюминесценции (ХЛ) при окислении кумола. На основании двух методов оценки антиоксидантной активности установлено, что фуллерен C_{70} является более эффективным ингибитором окисления углеводородов, чем фуллерен C_{60} . По сравнению с известными антиоксидантами – ионолом и α -токоферолом, фуллерены C_{60} и C_{70} обладают более низкой реакционной способностью по отношению к пероксильным радикалам, генерирующимся при окислении углеводородов.

На примере модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии ингибитора C_{60} получен в индивидуальном виде и охарактеризован методами УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии 1,4-бис(2-фенилпропан-2-ил)перокси[60]фуллерен $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$.

В результате обнаружения и идентификации пероксида фуллерена $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ при жидкофазном окислении кумола в присутствии фуллерена

C₆₀ показано, что ингибирование фуллеренами жидкофазного окисления углеводородов осуществляется за счет присоединения к фуллеренам пероксильных радикалов.

Теоретическая и практическая ценность работы. В работе выявлены особенности механизма антиоксидантного действия фуллеренов C₆₀, C₇₀ и определены количественные параметры ингибирования процесса окисления углеводородов. Полученные данные могут быть использованы при изучении механизма ингибированного окисления органических субстратов и создании новых лекарственных препаратов, косметических средств и модифицирующих фуллеренсодержащих добавок для полимеров, обладающих высокой антиоксидантной активностью за счет эффективного присоединения радикалов разной природы.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использован комплекс современных физико-химических методов исследования и установления строения органических соединений: ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия (MALDI TOF, ESI), ИК-, УФ-спектроскопия, элементный анализ, высокоэффективная жидкостная хроматография. Антиоксидантную активность фуллеренов C₆₀, C₇₀ и производных C₆₀ изучали методами волюмометрии и хемиллюминесценции.

Положения, выносимые на защиту:

- ингибирование фуллеренами C₆₀ и C₇₀ жидкофазного окисления углеводородов RH молекулярным кислородом обусловлено взаимодействием фуллеренов с пероксильными радикалами ROO[•];
- реакционная способность фуллерена C₇₀ по отношению к пероксильным радикалам, образующимся при инициированном окислении углеводородов, выше, чем для фуллерена C₆₀;
- присоединение к углеродному каркасу C₆₀ фрагментов высокоэффективных ингибиторов α-токоферола и тролокса приводит к незначительному повышению эффективности ингибирующего действия гибридных соединений C₆₀, по сравнению с исходным фуллереном C₆₀;

- пероксиды фуллерена C_{60} обладают устойчивостью к нагреванию (до 343 К) и воздействию $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, но нестабильны при ультрафиолетовом облучении.

Достоверность полученных результатов подтверждается их многократной воспроизводимостью, использованием современных химических и физико-химических методов анализа, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы доложены и представлены на 9 международных и всероссийских научных конференциях, среди которых International Conference «Advanced Carbon Nanostructures IWFAC – 2011» (St. Petersburg, 4-8 July 2011), XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (г. Москва, 17-20 ноября 2014 г.), XV Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (г. Санкт-Петербург, 10-12 декабря 2014 г.) и др.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК (3 из них включены в базы Scopus и Web of Science), тезисы 9 докладов на научных конференциях.

Личный вклад автора. Определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования проводились автором совместно с научным руководителем. Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных; планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, написании статей, тезисов к публикациям, диссертации.

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 107 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (166 наименований). Диссертация содержит 38 рисунков, 4 таблицы и 19 схем.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

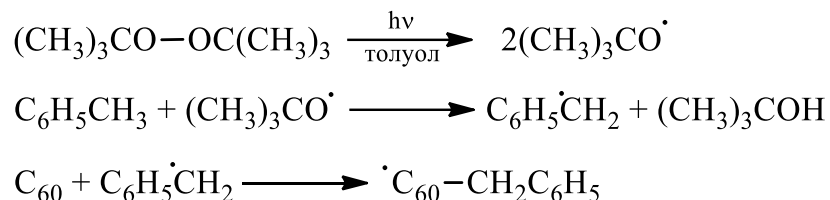
Одним из широко применяемых методов функционализации фуллеренов C_{60} и C_{70} является реакция присоединения к каркасам этих молекул радикалов разной природы. Между тем, эта реакция важна не только с точки зрения получения новых производных фуллеренов. С этими реакциями также связано проявление ингибирующей способности C_{60} , C_{70} и их производных в окислительных химических и биохимических процессах. Указанные выше обстоятельства предопределили структуру литературного обзора диссертационной работы. В разделе 1.1 представлены наиболее значимые, на наш взгляд, результаты исследований закономерностей присоединения радикальных интермедиатов к фуллеренам C_{60} и C_{70} . Литературные данные по изучению ингибирующих свойств фуллеренов в свободно-радикальных процессах окисления органических соединений и закономерностей образования пероксидных аддуктов C_{60} , C_{70} освещены более подробно в разделе 1.2. Общие закономерности ингибированного жидкофазного окисления углеводородов кратко представлены в разделе 1.3.

1.1. Радикальные реакции с участием фуллеренов C_{60} и C_{70}

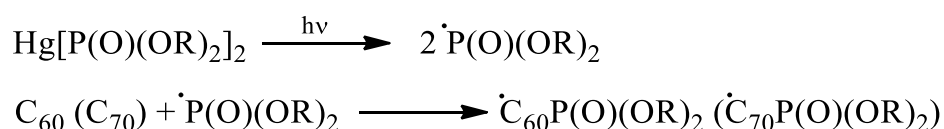
Открытие в конце прошлого столетия (1985 г.) новой стабильной формы углерода – фуллерена C_{60} – стало научной сенсацией, которое затронуло практически все области научных знаний и поспособствовало дальнейшему развитию мировой науки. Перед химиками всего мира открылась заманчивая перспектива получения новых соединений на основе ранее неизвестных фуллеренов. За короткий срок были синтезированы тысячи производных C_{60} и C_{70} , в том числе путем присоединения к молекулам фуллеренов радикалов различной природы.

Один из первых успешных синтезов аддуктов фуллерена C_{60} , полученных в реакциях радикального присоединения, осуществлен в 1991 году группой американских ученых под руководством проф. Крусика (P.J. Krusic) и Мортонна

(J.R. Morton) [1]. Алкилфуллерены R_nC_{60} были синтезированы непосредственно в ячейке ЭПР-спектрометра в результате присоединения к каркасу C_{60} алкильных и арильных радикалов R^\bullet (R = метил, этил, изопропил, трет-бутил, фенил, бензил, 1-адамантил), генерируемых при фотолитическом или термическом разложении ди-*трет*-бутилпероксида (и его производных) в толуоле [1, 2] или бензоле [3]:



Одновременно (1991 г.) и независимо от зарубежных специалистов свои результаты исследований реакционной способности фуллеренов в реакциях радикального полиприсоединения представили наши соотечественники – группа ученых под руководством проф. Б.Л. Туманского (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН). Функционализацию C_{60} , C_{70} и изучение физико - химических свойств образующихся фуллеренильных радикалов также проводили в ЭПР-кювете в результате радикального присоединения к фуллеренам фосфорильных радикалов $\bullet\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$, генерируемых фотолитически из дифосфорилртутных соединений [4, 5].



ЭПР-исследования американских и российских ученых привели к открытию целого ряда интересных и важных закономерностей образования фуллеренильных радикалов, особенностей их строения и формирования физико-химических свойств.

Как оказалось, стабильность алкилфуллеренильных радикалов RC_{60}^\bullet сильно зависит от природы присоединенного адденда. Пространственно объемные группы R (например, $R = \text{}^t\text{Bu}$) приводят к образованию более устойчивых радикалов RC_{60}^\bullet [3, 6]. Наименьшую же стабильность имеет фуллеренильный

радикал HC_{60}^{\bullet} , образующийся, например, *in situ* при УФ-облучении раствора фуллерена C_{60} и 1,4-циклогексадиена [7].

Еще одной характерной особенностью образования алкилфуллеренильных радикалов RC_{60}^{\bullet} является заторможенность свободного вращения заместителя R вокруг связи $>\text{C}-\text{R}$, в результате чего алкильные группы при присоединении к каркасу C_{60} принимают предпочтительные конформации [8-13]. Например, радикал $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_{60}^{\bullet}$ принимает асимметричную равновесную конформацию, в которой терминальная метильная группа располагается над гексагоном молекулы C_{60} (рисунок 1.1, а) [11].

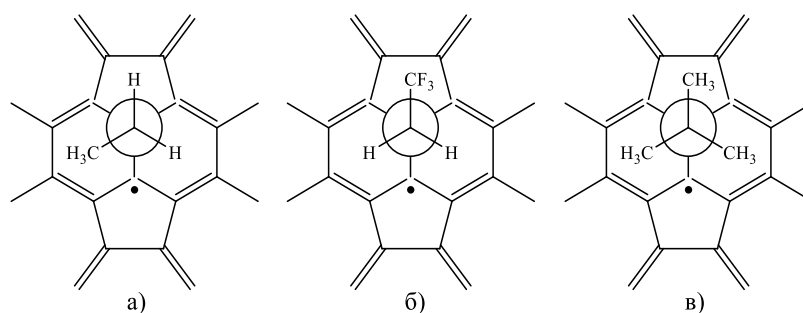


Рисунок 1.1 – Предпочтительные конформации фуллеренильных радикалов: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_{60}^{\bullet}$ (а), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}_{60}^{\bullet}$ (б), $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_{60}^{\bullet}$ (в) [11].

Замена метильной на трифторметильную группу (рисунок 1.1, б) приводит к конформации, при которой группа CF_3 в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}_{60}^{\bullet}$ располагается над пентагоном [9, 14, 15]. Причиной столь избирательного поведения алкильных групп является распределение зарядов на атомах углерода фуллеренового каркаса. Так, на атомах C(8) и C(8') в RC_{60}^{\bullet} наблюдается небольшой положительный заряд (рисунок 1.2), тогда как атомы углерода C(5) и C(5'), напротив, имеют отрицательный заряд [11-15]. В этой связи свободные радикалы присоединяются к каркасу C_{60} согласно своей электроотрицательности.

Способность к димеризации – ещё одно отличительное свойство алкилрадикальных аддуктов фуллерена RC_{60}^{\bullet} [8, 10, 16, 17]. В ходе ЭПР-исследований проф. Мортон (J.R. Morton) обнаружил, что интенсивность ЭПР-сигналов RC_{60}^{\bullet} при повышении температуры реакционного раствора увеличивается, а при понижении – уменьшается.

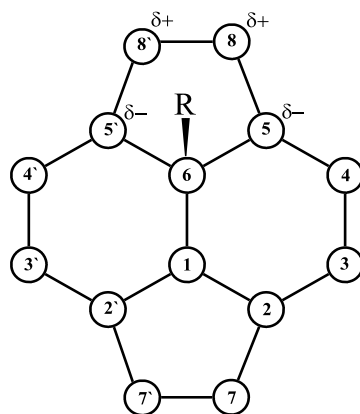
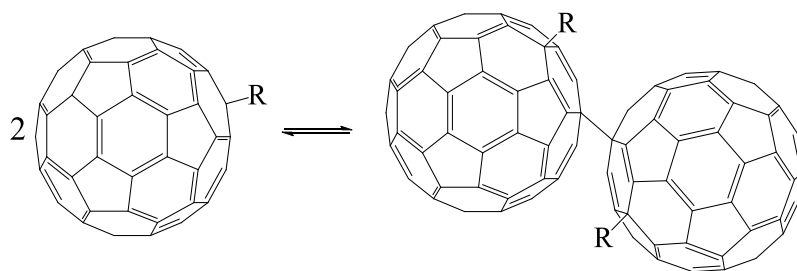


Рисунок 1.2 – Нумерация атомов в углеродном фрагменте фуллеренильного радикала RC_{60}^{\bullet} [15].

При температуре +10 °С сигналы полностью исчезают. Обнаруженный эффект авторы связали с существующим только в растворах равновесием между радикалами RC_{60}^{\bullet} и их диамагнитными димерами:



Характерной для фуллеренов C_{60} и C_{70} также является склонность к радикальному полиприсоединению. Например, по данным масс-спектрометрического анализа установлено, что фуллерен C_{60} способен образовывать полиаддукты $(CH_3)_n C_{60}$, где количество присоединенных аддендов n варьируется от 1 до 34 [1]. Постадийное присоединение бензильного радикала $C_6H_5CH_2^{\bullet}$ к C_{60} приводит к образованию молекулярных аддуктов $(C_6H_5CH_2)_n C_{60}$ с $n \leq 14$. При этом возможно образование промежуточных радикальных интермедиатов аллильного (**3**, схема 1.1) и циклопентадиенильного (**5**, схема 1.1) типа [2].

В отличие от фуллерена C_{60} , в молекуле которого все атомы углерода эквивалентны, в C_{70} имеется пять типов неэквивалентных атомов – А, В, С, D и Е (рисунок 1.3). В этой связи, при присоединении R^{\bullet} к фуллерену C_{70} возможно образование не одного, а целых пяти региоизомеров RC_{70}^{\bullet} (рисунок 1.3), для

которых независимо от природы и строения адденда R ЭПР-сигналы значительно отличаются [18, 19].

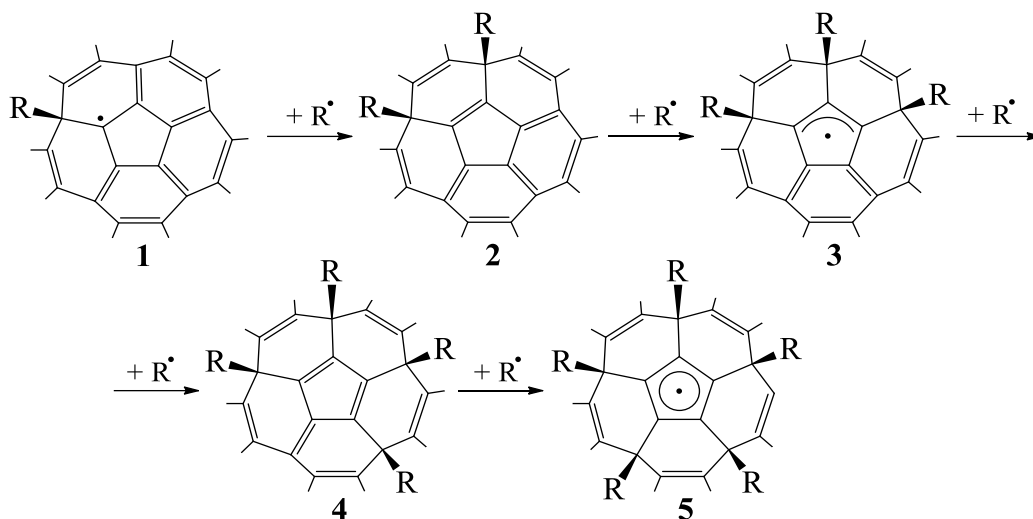


Схема 1.1 – Схема образования фуллеренильных радикалов [2].

Еще одним принципиальным отличием фуллеренильных радикалов RC_{70}^{\bullet} от RC_{60}^{\bullet} является неспособность RC_{70}^{\bullet} образовывать димеры и структуры аллильного типа (при полиприсоединении) [20].

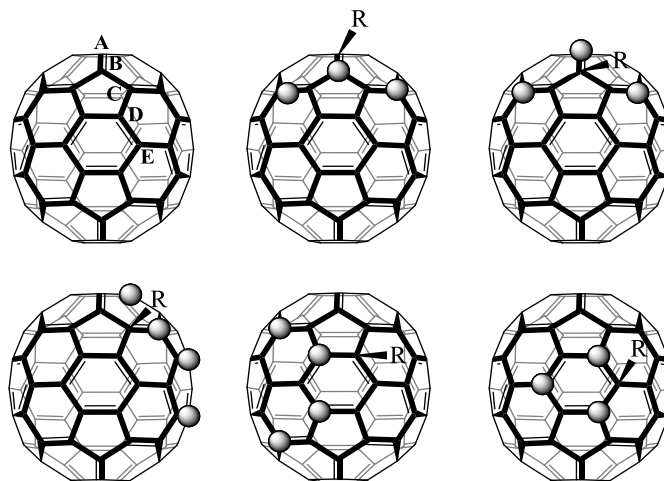


Рисунок 1.3 – Структуры фуллерена C_{70} и пяти возможных региоизомеров алкилфуллеренильного радикала RC_{70}^{\bullet} [18, 19].

Кроме углерод-центрированных аддуктов RC_{60}^{\bullet} и RC_{70}^{\bullet} , в радикальной химии фуллеренов также широко представлены кислород- и сера-центрированные фуллеренильные радикалы. Присоединение алкокси- RO^{\bullet} и алкилтио-радикалов RS^{\bullet} к каркасу фуллеренов C_{60} , C_{70} приводит к образованию соответствующих

радикальных аддуктов $\text{ROC}_{60}^{\bullet}$, $\text{ROC}_{70}^{\bullet}$ и $\text{RSC}_{60}^{\bullet}$, $\text{RSC}_{70}^{\bullet}$ [21-23]. Алкоксирадикалы RO^{\bullet} обычно генерируют при фотолитическом распаде дисульфидов ROSSOR (R = метил, этил, изопропил, трет-бутил и т.д.) [21, 22] или пероксидов ROOR (R = трет-бутил, кумил, трифторметил) [23]. Наиболее удобным и безопасным является первый способ. В качестве источника RS^{\bullet} чаще всего используются алкилдисульфиды RSSR и тиоалкильные соединения ртути RSHgSR (схема 1.2) [21, 23].

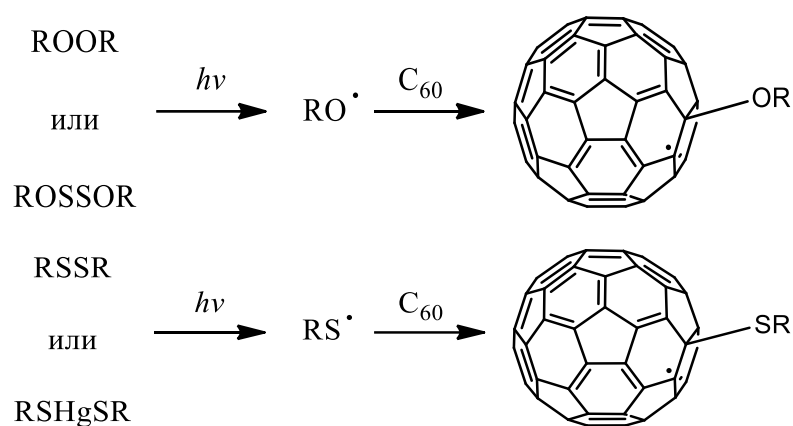


Схема 1.2 – Схема образования алкокси- и алкилтиофуллеренильных радикалов [21, 23].

В целом, фуллеренильным радикалам $\text{ROC}_{60}^{\bullet}$ и $\text{RSC}_{60}^{\bullet}$ характерны те же свойства, что для RC_{60}^{\bullet} , за исключением нескольких отличий. Например, интенсивность ЭПР-сигналов $\text{RSC}_{60}^{\bullet}$ уменьшается с повышением температуры. Данный эффект обусловлен отщеплением радикала RS^{\bullet} от $\text{RSC}_{60}^{\bullet}$ из-за слабой связи между атомами углерода и серы [23].

Галогениды $\text{Hal}_m\text{C}_{60}$, наряду с алкилфуллеренами R_nC_{60} , являются одними из первых производных фуллерена C_{60} [24-28]. Галогенирование фуллеренов считается радикальным процессом, однако механизм протекания некоторых реакций галогенирования до сих пор остается неясным. В настоящее время галогениды $\text{Hal}_m\text{C}_{60}$ широко используются в качестве прекурсоров для дальнейшей функционализации фуллеренов за счет замещения атомов галогена в $\text{Hal}_m\text{C}_{60}$ на другие функциональные группы и молекулярные фрагменты. С точки зрения селективности протекания этих реакций наибольший интерес

представляют галогенфуллерены $C_{60}Cl_6$, $C_{70}Cl_{10}$, $C_{60}F_{18}$. Хлорфуллерены $C_{60}Cl_n$ с большим содержанием хлора ($n = 12, 24$) обычно получают в реакции фуллерена C_{60} с жидким или газообразным хлором при высоких температурах [29, 30]. Использование монохлорида йода в качестве хлорирующего агента приводит к образованию хлорфуллеренов $C_{60}Cl_6$ и $C_{70}Cl_{10}$ высокой степени чистоты [31, 32]:



Строение $C_{60}Cl_6$ и $C_{70}Cl_{10}$ установлено с использованием ЯМР-спектроскопии. Все атомы хлора в молекуле $C_{60}Cl_6$ присоединены по циклопентаденильному типу, в случае $C_{70}Cl_{10}$ – по экватору фуллеренового каркаса. В реакциях нуклеофильного замещения с участием $C_{60}Cl_6$ атаке, как правило, подвергается пять атомов хлора из шести с образованием продуктов состава $C_{60}Nu_5Cl$ (Nu – нуклеофил). Однако при использовании в качестве реагентов слабых или сильных нуклеофилов возможно образование бис- 1,4- $C_{60}Nu_2$ [33, 34] или гексааддуктов $C_{60}Nu_6$ соответственно [35]. В гораздо меньшей степени изучены физико-химические свойства $C_{70}Cl_{10}$. Известно лишь, что реакция $C_{70}Cl_{10}$ с бензолом протекает с отщеплением двух атомов хлора и образованием октааддукта $C_{70}Ph_8$ [36].

Еще одним перспективным классом галогенсодержащих соединений фуллеренов, полученных радикальным полиприсоединением, являются фтор- и фторалкильные производные C_{60} и C_{70} . Фторфуллерены получают, в основном, при действии газообразного фтора на фуллерены C_{60} или C_{70} , диспергированных в матрице неорганического фторида металла (NaF , MnF_2 , NiF_2 и др.), или при твердофазном фторировании фуллеренов фторидами переходных металлов (MnF_3 , K_2PtF_6 , CoF_3 и др.) [37-40]. Пожалуй, самыми многочисленными представителями семейства фуллеренов являются их трифторметильные аддукты. Столь большое количество выделенных и охарактеризованных соединений состава $C_n(CF_3)_m$ ($n = 60, 70, 74, 76, 78$; $m = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$) обусловлено высокой селективностью методов их синтеза и возможностью выделения из реакционной смеси изомеров продуктов полиприсоединения. Метилфторфуллерены $C_n(CF_3)_m$ получают в реакции фуллеренов с трифторметильными радикалами, генерируемыми при

термическом разложении трифторацетатов серебра или ртути и пиролизе трифторметилйодида [41-43]. С перфторалкилированными производными фуллеренов связывают большие надежды в качестве электроноакцепторных материалов для электроники будущего. Ярким, в буквальном смысле этого слова, представителем семейства фторированных фуллеренов является декаметилфторфуллерен $C_{70}(CF_3)_{10}$ [44]. Квантовый выход люминесценции одного из его изомеров (рисунок 1.4) достигает 68% ($\Phi_{PL} = 0.68$), что является рекордным показателем среди всех известных фуллеренсодержащих соединений.

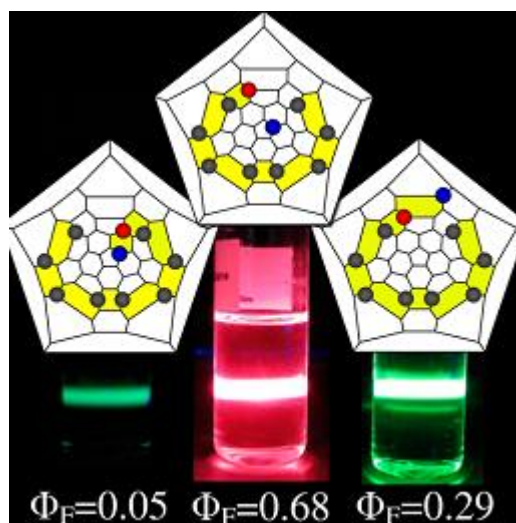


Рисунок 1.4 – Зависимость квантового выхода люминесценции декаметилфторфуллерена $C_{70}(CF_3)_{10}$ от его строения (представлена в виде диаграммы Шлегеля) [44].

Для примера Φ_{PL} исходных фуллеренов C_{60} и C_{70} составляют $3 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ [45], а Φ_{PL} их аддуктов обычно не превышают 0.001 [46, 47]. Другие физико-химические свойства фторсодержащих аддуктов C_{60} и C_{70} , благодаря усилиям отечественных и зарубежных исследователей под руководством проф. Л. Н. Сидорова (химический факультет МГУ) и Р. Тэйлора (R. Taylor), детально изучены и представлены в многочисленных работах и монографиях [24, 40, 48, 49].

Примеры успешного синтеза йодпроизводных фуллеренов $C_{60}I_n$, $C_{70}I_n$ с прямой ковалентной связью $>C-I$ в настоящее время не известны.

Взаимодействие йодирующих агентов с C_{60} (или C_{70}) приводит лишь к образованию клатратов [50].

Ярким и впечатляющим успехом в области окислительной функционализации фуллеренов является разработка методов синтеза пероксидов фуллерена, впервые полученных профессором Ганом (L. Gan) с коллегами [51, 52]. Пероксиды фуллеренов образуются при присоединении пероксильных радикалов к фуллеренам C_{60} или C_{70} в бензоле. Чаще всего для этой цели используют радикалы ${}^t\text{BuOO}\cdot$, генерируемые при разложении гидропероксида ${}^t\text{BuOOH}$ под действием металлов переходной валентности (Fe^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ce^{4+}) или диацетата йодозобензола $\text{PhI}(\text{OAc})_2$. Пероксильные радикалы ${}^t\text{BuOO}\cdot$ селективно присоединяются к молекуле фуллерена C_{60} с образованием аддуктов $C_{60}(\text{O})_m(\text{OO}^t\text{Bu})_n$ двух типов: простых фуллереновых пероксидов, содержащих только пероксидные группы ($m = 0$, $n = 2, 4, 6$) и сложных пероксидов, содержащих, кроме них эпоксидные группы ($m = 1$, $n = 2, 4, 6$) [51, 52]. В отсутствие соединений металлов и $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ фуллерен C_{60} с ${}^t\text{BuOOH}$ не реагирует. Замена ${}^t\text{BuOOH}$ на гидропероксид кумола в сочетании с катализатором $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ дает сложный пероксид $C_{60}(\text{O})(\text{OOC}(\text{Me})_2\text{Ph})_4$ с выходом не более 15%, выделение которого сильно осложнено из-за образования побочных маслообразных продуктов [52]. Вероятность образования простых $C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_n$ или сложных пероксидов $C_{60}(\text{O})_m(\text{OO}^t\text{Bu})_n$ зависит от концентрации ${}^t\text{BuOO}\cdot$ в реакционном растворе и применения облучения видимым светом. При использовании сильных окислителей – $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, практически мгновенно реагирующих с ${}^t\text{BuOOH}$, создается высокая стационарная концентрация ${}^t\text{BuOO}\cdot$, и первый ключевой интермедиат – фуллеренильный радикал $({}^t\text{BuOO})C_{60}\cdot$ (А, схема 1.3) – преимущественно подвергается 1,2-присоединению следующего радикала ${}^t\text{BuOO}\cdot$, давая бисаддукт 1,2- $C_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_2$ (2, схема 1.3).

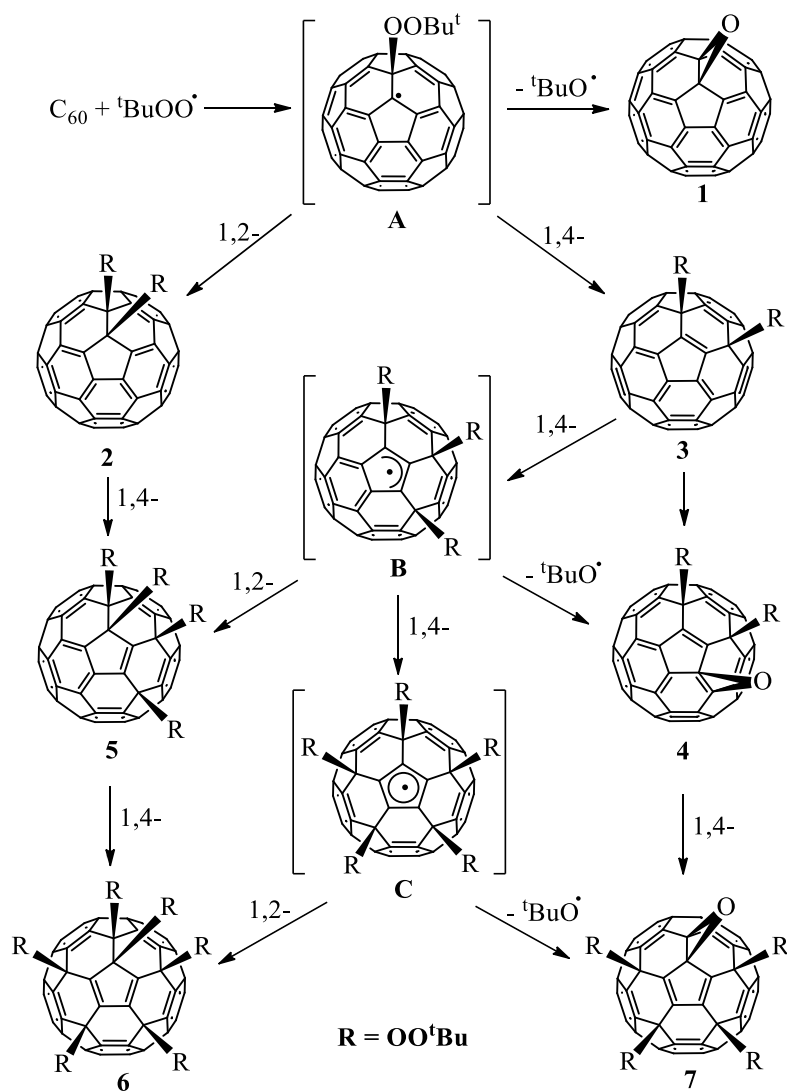


Схема 1.3 – Схема образования пероксидов фуллерена C_{60} [51, 52].

При каталитическом распаде Vu^tOOH с участием соединений рутения скорость образования и концентрация $Vu^tOO\cdot$ значительно меньше. Поэтому в ходе этих реакций возможен гомолитический разрыв $O-O$ связи пероксидного адденда интермедиата **A** с отщеплением радикала $Vu^tO\cdot$ и образованием 1,2-эпоксида фуллерена $C_{60}O$ (**1**, схема 1.3). Через 2 дня реакции большая часть C_{60} превращается в $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ (**7**, схема 1.3). При замене рутениевого катализатора на $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ образуются те же продукты с аналогичными выходами, но медленнее. При использовании $Pb(OAc)_4$ или $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в качестве главного продукта уже через 30 мин получен гексааддукт $C_{60}(OOBu^t)_6$ (**6**, схема 1.3), почти без примеси $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$. В реакции с применением диацетата йодозобензола для получения $C_{60}(OOBu^t)_6$

оптимальное отношение C_{60} /ДИБ/ Bu^tOON составляет 1/5/5. Таким образом, при оптимальных условиях синтеза с количественными выходами получены $C_{60}(OOBu^t)_6$, $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ и $C_{60}(O)(OOBu^t)_6$ с выходами 57, 45 и 40% соответственно. Для предотвращения присоединения к C_{60} радикалов $Bu^tO\cdot$, также образующихся в этой окислительно-восстановительной системе, гидропероксид берется в избытке. В результате «побочные» радикалы $Bu^tO\cdot$ гибнут главным образом в реакции с Bu^tOON с образованием спирта Bu^tOH и $Bu^tOO\cdot$. Предполагается два возможных маршрута формирования эпоксидной группы: отщепление радикала $Bu^tO\cdot$ от фуллеренильного радикала $(Bu^tOO)_5C_{60}\cdot$ (С, схема 1.3) и окисление тетрааддукта $C_{60}(OOBu^t)_4$ (5, схема 1.3) молекулярным кислородом, который может образоваться при диспропорционировании радикалов $Bu^tO\cdot$. Более реальным нам представляется первый маршрут, так как даже каталитическое окисление кислородом (под действием соединений металлов) фуллерена C_{60} протекает только при повышенных температурах ($>150\text{ }^\circ\text{C}$) [53].

При совместной загрузке C_{60} и C_{70} в реакционный раствор установлено, что фуллерен C_{60} расходуется быстрее, чем C_{70} , а выходы основных продуктов $C_{60}(O)(OO^tBu)_4$ и $C_{70}(OOBu^t)_{10}$ составляют 30 и 8% соответственно при 100%-ной конверсии фуллеренов [54]. При загрузке только фуллерена C_{70} , благодаря симметрии D_{5h} - C_{70} , образуются исключительно простые аддукты $C_{70}(OOBu^t)_n$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$), не содержащие эпоксидные группы [51, 52]. При оптимальных условиях синтеза в качестве главного продукта получен декапероксид фуллерена $C_{70}(OOBu^t)_{10}$ (рисунок 1.5).

Региохимия фуллерена C_{70} , присоединяющего $Bu^tOO\cdot$ как по экваториальному поясу каркаса, так и по циклопентаденильному кольцу, сложнее, чем у C_{60} . Два полюсных пентагона C_{70} в этих реакциях пассивны, возможно из-за того, что углеродные атомы этих пентагонов слишком пирамидализованы для эффективного образования связей $C=C$.

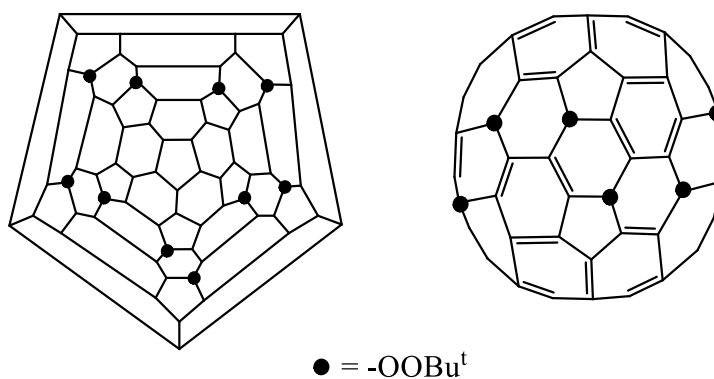


Рисунок 1.5 – Структура пероксида фуллерена $C_{70}(OOBu^t)_{10}$ [51].

ЯМР спектры $C_{70}(OOBu^t)_{10}$ свидетельствуют в пользу C_2 симметрии его структуры. Десять групп Bu^tOO обнаруживают пять отдельных сигналов третичного углерода и четыре метильных сигнала. При разделении смеси продуктов $C_{70}(OOBu^t)_n$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) колоночной хроматографией на силикагеле изолировано 4 изомера $C_{70}(OOBu^t)_2$ с 1,2-, 5,6-, 7,23- и 2,5-локализацией групп Bu^tOO , а также 2 изомера $C_{70}(OOBu^t)_4$ с локализацией групп Bu^tOO по экваториальной (симметрия C_s) и боковой (C_1) части каркаса C_{70} соответственно (схема 1.4) [54]. Кроме того, выделены два изомера $C_{70}(OOBu^t)_6$ со структурой сходной со структурой $C_{70}(OOBu^t)_4$, имеющей циклопентадиенильную основу.

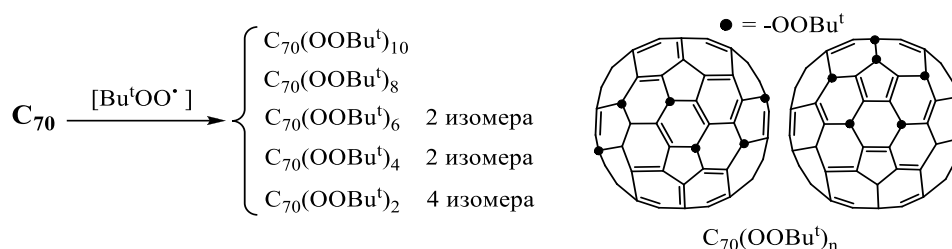


Схема 1.4 – Схема образования пероксидов фуллерена C_{70} [54].

При использовании в качестве катализаторов соединений $Ru(II)$, $Ru(III)$, $Fe(III)$ реакция протекает относительно медленно и требуется большой избыток Bu^tOOH , а выход $C_{70}(OOBu^t)_{10}$ составляет около 8%. В варианте реакции, катализируемой $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, используется меньшее количество Bu^tOOH и достигается большая селективность. При отношении реагентов $C_{70}/(NH_4)_2Ce(NO_3)_6/Bu^tOOH = 1/20/40$ главный продукт $C_{70}(OOBu^t)_{10}$ образуется с

выходом 30% (на превращенный C_{70}), а при отношении 1/10/30 образуются с меньшим количеством групп Bu^tOO . Возможна также вторая причина разного действия указанных соединений металлов, связанная с тем, что в отличие от гетерогенных реакций с участием $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ или $Pb(OAc)_4$, катализаторы на основе рутения или железа растворимы в данной реакционной среде. Не исключается также, что эти катализаторы образуют слабые пента-гапто координированные комплексы с пента-аддуктным интермедиатом, препятствующие дальнейшему присоединению радикалов Bu^tOO^{\cdot} .

Перекисные соединения фуллеренов представляют интерес, как новый класс оксипроизводных фуллеренов, являющихся многофункциональными прекурсорами, способными к дальнейшим химическим трансформациям. Наиболее яркими примерами, демонстрирующими пероксиды фуллеренов как ценные прекурсоры, являются синтезы чистых фуллереновых спиртов [55, 56], серапроизводных фуллеренов [57] и оксипроизводных фуллерена с открытым каркасом [58, 59]. Стоит отметить, что представленный выше способ получения пероксидов фуллерена с использованием кумил- и трет-бутилгидропероксида в качестве источников пероксильных радикалов до настоящего времени являлся единственным примером синтеза фуллереновых пероксидов.

1.2. Фуллерены C_{60} , C_{70} и их производные как ингибиторы окисления

Возможность применения фуллеренов и их производных в медицине определяет, в основном, три важных физико-химических свойства, характерных для этих каркасных молекул: 1) производные фуллеренов могут проникать через липидные мембраны [60, 61], 2) фуллерены – эффективные фотосенсибилизаторы для генерации синглетного кислорода [62], 3) способность фуллеренов взаимодействовать со свободными радикалами.

К настоящему времени накоплен огромный объем экспериментальных и теоретических данных [40, 63-68] по изучению антиоксидантной активности фуллеренов и их аддуктов. Примеры ингибирующего действия фуллеренов и их

производных обнаружены в экспериментах *in vitro*, *in vivo*, при жидкофазном окислении органических соединений, в том числе липидов, термоокислительной деструкции полимеров и т.д.

Характер π -электронной системы фуллеренов предопределяет их способность присоединять большое количество радикалов, в том числе, генерируемых при окислении различных органических соединений. Исходные фуллерены C_{60} и C_{70} способны тормозить свободно-радикальные процессы окисления кумола [69-71], этилбензола [72], бензилового спирта [73, 74], этилолеата [75, 76], метиллинолеата [77], стирола [69, 78, 79], 1,4-диоксана [79] и др. Результаты этих исследований позволяют сделать однозначный вывод: фуллерены C_{60} и C_{70} , по сравнению с классическими ингибиторами окисления – ионолом и α -токоферолом, являются слабыми ингибиторами. Например, ингибированное окисление кумола в присутствии фуллерена C_{60} характеризуется значением константы скорости ингибирования $k_7 = 3.1 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [71]. Аналогичное значение для классического ингибитора окисления – ионола составляет $2.2 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [80]. Тем не менее, в других окислительно-восстановительных системах, например, при термоокислительной деструкции полимеров или окисления жирных кислот (в составе липидов) исходные фуллерены проявили достаточно высокую антирадикальную способность.

Термическое окисление полимеров кислородом является большой технологической проблемой и лишь небольшое число полимеров могут перерабатываться без использования стабилизаторов. Термоокислительная деструкция полимеров – процесс сложный и сопровождается, как и при окислении углеводородов, протеканием свободно-радикальных цепных реакций и образованием углерод- (R^\bullet) и кислород-центрированных (RO^\bullet , ROO^\bullet) радикалов. Результаты первых работ по изучению ингибирующей активности фуллеренов C_{60} и C_{70} в процессе высокотемпературной (>300 °C) термоокислительной деградации полиметилметакрилата (ПММА) и сополимеров ММА с рядом мономеров (метакриловой кислотой, метакриламидом, стиролом, бутилакрилатом и др.) выявили, что фуллерены C_{60} и C_{70} демонстрируют сопоставимую или даже

лучшую эффективность стабилизирующего действия, чем широко используемые в качестве стабилизаторов пространственно затрудненные амины, фенолы, серо- и фосфорсодержащие соединения [81-83]. Применение последних характеризуются верхним пределом температуры 270-290 °С, т.е. при указанных температурах добавка стабилизатора окисляется и теряет свои ингибирующие свойства. Для фуллеренов C_{60} и C_{70} этот температурный предел гораздо выше – 335-340 °С [81]. Таким образом, незамещенные фуллерены C_{60} и C_{70} показали свою практическую ценность в качестве ингибиторов процессов термического старения полимеров. Однако их широкое использование в качестве таких добавок ограничено, что, в первую очередь, связано с относительно высокой стоимостью фуллеренов.

Также имеется ряд работ по изучению ингибирующего действия фуллеренов C_{60} и C_{70} на окислительную деградацию липидов: этилолеата [75, 76], метиллинолеата [77], стеариновой кислоты [84], льняного и касторового масла [75]. Установлено, что добавки фуллеренов C_{60} и C_{70} увеличивают стабильность липидов в процессе их автоокисления и могут быть использованы в качестве антиоксидантов, работающих в широком температурном интервале, где другие классы антиоксидантов не могут быть применены.

Главным препятствием использования фуллеренов в качестве антиоксидантов является их низкая растворимость в воде и других полярных растворителях, что значительно снижает потенциал их использования в фармакологических целях. Для решения этой проблемы разработано несколько подходов, позволяющих синтезировать производные фуллеренов с приемлемой для медицинского применения растворимостью в воде (10-200 мг в 1 мл).

Одним из таких подходов является получение водных дисперсий C_{60} , основанное на переводе фуллереновых кластеров в водную среду путем последовательной замены гидрофобного растворителя более гидрофильным, окисления до аниона C_{60} или ультразвуковой обработки [85-87]. Главным недостатком данного подхода является невозможность полного удаления из водных дисперсий C_{60} органических токсичных растворителей, поверхностно-активных веществ, оказывающих нейродегенеративное действие на клетки

организма. Например, коллоиды C_{60} в воде, полученные с использованием тетрагидрофурана, разрушающе действуют на нейроны [88].

Одним из наиболее перспективных методов перевода гидрофобных молекул фуллеренов в водный раствор является их химическая функционализация. Среди многочисленных водорастворимых производных C_{60} и C_{70} особое место занимают «фуллереновые» спирты или фуллеренолы (ФОЛ). Первым сообщением о потенциальной антиоксидантной активности ФОЛ является работа Чианга (L.Y. Chiang) в 1995 году [89], в которой показано, что гидроксипроизводные $C_{60}(OH)_{18-20}$ могут эффективно ингибировать окисление ксантина (3,7-дигидропурин-2,6-диона) за счет акцептирования супероксид-аниона $O_2^{\cdot-}$. Фуллеренолы также продемонстрировали ингибирующую активность по отношению к активным формам азота, например, к радикалу NO^{\cdot} [90, 91]. Основываясь на литературных данных и результатах собственных исследований, полученных методами масс- и ЭПР-спектроскопии, проф. Джорджевич (A. Djordjevic) с коллегами пришли к выводу, что ФОЛ способны ингибировать радикальное окисление как за счет присоединения свободных радикалов по кратным связям фуллеренового остова спиртов, так и отрыва радикалом атома водорода гидроксильной группы ФОЛ [91]. Подробно антиоксидантные свойства ФОЛ рассмотрены в обзорных работах [92-95]. Стоит отметить, что, несмотря на большое количество методов синтеза ФОЛ, способ получения чистых $C_{60}(OH)_n$ с $n \geq 18$ до сих пор не разработан. Все известные способы получения ФОЛ характеризуются получением сложных производных C_{60} , содержащих, кроме гидроксильных, другие функциональные группы или ионы металлов, или $C_{60}(OH)_n$ с числом гидроксильных групп менее 12, которые ограниченно или совсем не растворимы в воде.

Также водорастворимые производные фуллеренов могут быть получены путем ковалентного присоединения полярных солюбилизирующих групп (карбоксилы, амины, пептиды, циклодекстрины и др.) (рисунок 1.6). Данные водорастворимые производные фуллерена показали высокую реакционную способность по отношению к гидратированному электрону, супероксидному анион-радикалу, гидроксильным радикалам и другим реакционноспособным

кислородсодержащим частицам [96-98]. Результаты исследований антиоксидантной активности водорастворимых аддуктов фуллерена в биохимических средах и экспериментах *in vitro* и *in vivo* подробно представлены в работах [7, 40, 63, 64, 66-68, 99].

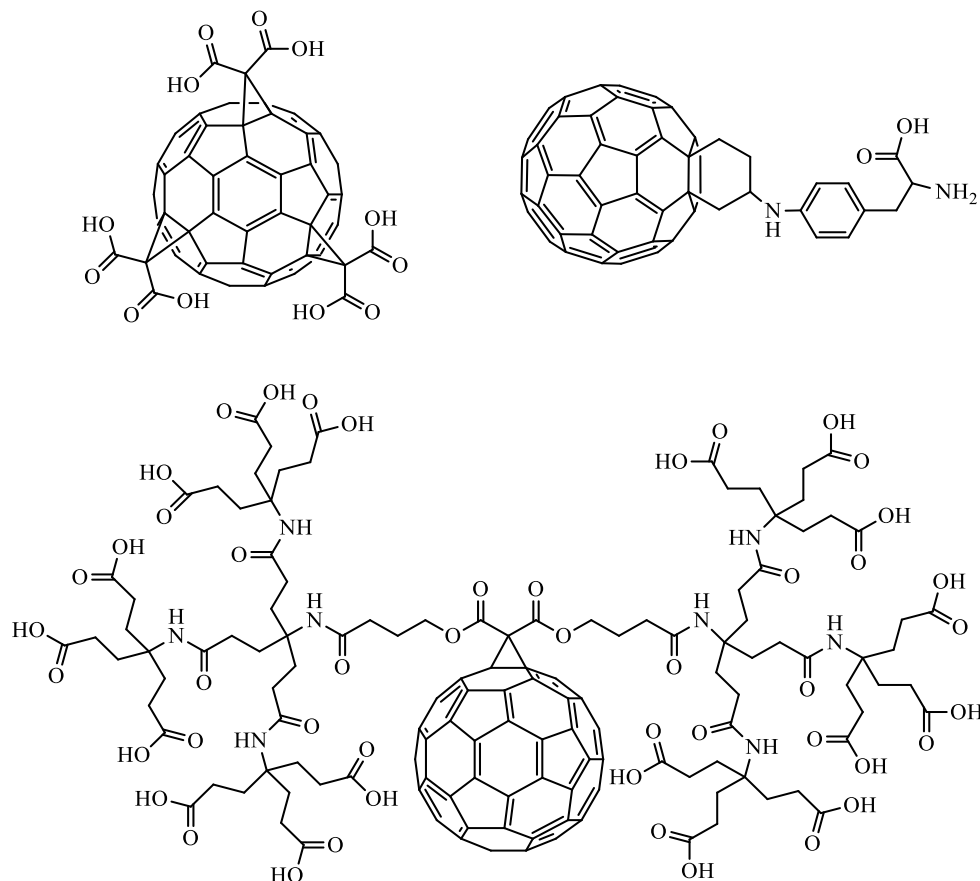


Рисунок 1.6 – Структуры водорастворимых производных фуллерена C_{60} , проявляющих антиоксидантные свойства.

Несмотря на значительное внимание изучению антиокислительных свойств фуллеренов и их производных, обсуждение механизма антиоксидантной активности фуллеренов, а именно, идентификация реакции, ответственной за эффект ингибирования, носит дискуссионный характер.

Например, замедление фуллереном C_{60} термоокислительной деструкции полимеров (полиметилметакрилат, полистирол и др.) предположительно отнесено к реакции фуллерена C_{60} с пероксильными макрорадикалами $R^iO_2\cdot$ с образованием эпоксида фуллерена (схема 1.5). Однако экспериментальные доказательства образования $C_{60}O$ в этой реакции в работе [99] отсутствуют.

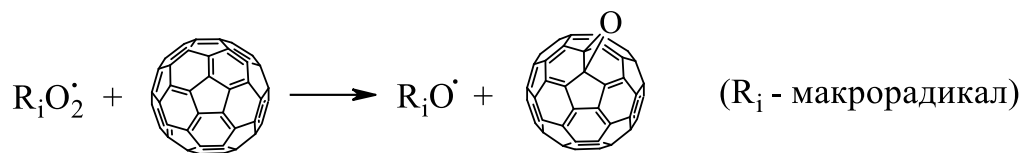


Схема 1.5 – Предполагаемый механизм реакции фуллерена C_{60} с пероксильными макрорадикалами [99].

Подобный механизм также предложен для ингибированного окисления этилолеата и циклогексана в присутствии добавок фуллерена C_{60} (схема 1.6) [75, 76].

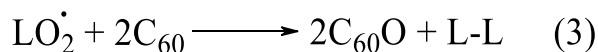
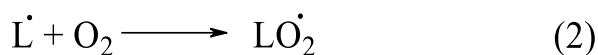


Схема 1.6 – Предполагаемый механизм ингибированного окисления этилолеата и циклогексана в присутствии C_{60} [75].

Данный вывод был сделан на основании измерений спектров поглощения растворов, полученных после автоокисления этилолеата (циклогексана) в присутствии C_{60} , а именно, появления новой полосы поглощения при 433 нм (рисунок 1.7), характерной [100] для 1,2-эпоксида фуллерена $C_{60}O$. С целью подтверждения предложенного механизма в работе [76] проведен ВЭЖХ-анализ продуктов реакции автоокисления циклогексана в присутствии C_{60} , в результате которого были обнаружены димеры и тримеры циклогексана (схема 1.2.2, реакция 3).

В то же время в работе [69] ингибирующий эффект фуллеренов C_{60} и C_{70} при инициированном окислении кумола был отнесен к реакции фуллеренов с алкильными радикалами субстрата. Такой вывод был сделан на основании отсутствия периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода в присутствии добавок C_{60} , C_{70} (рисунок 1.8). Для обоих фуллеренов наблюдается снижение скорости окисления кумола, причем уменьшение скорости окисления линейно зависит от $[C_{60}]^{-1/2}$ ($[C_{70}]^{-1/2}$) в широком диапазоне концентраций.

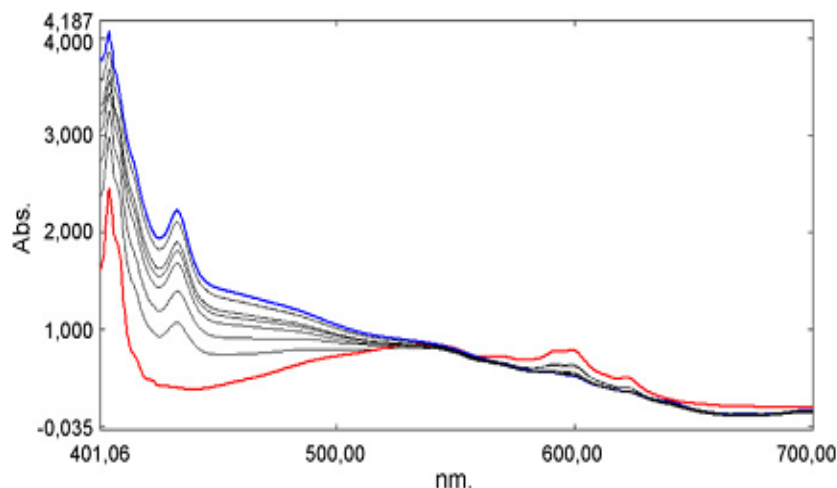


Рисунок 1.7 – Спектры поглощения раствора C_{60} в этилолеате, полученных после 0, 2, 3, 5, 6, 8, 11 и 13 дней стояния на воздухе [75].

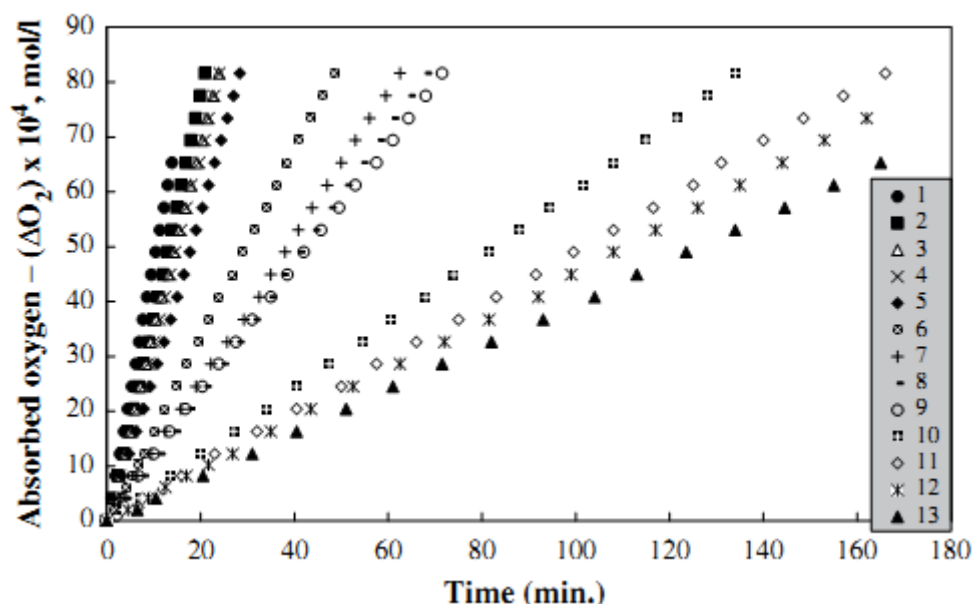


Рисунок 1.8 – Кинетические кривые поглощения O_2 при окислении кумола в отсутствие (1) и в присутствии фуллеренов C_{60} (2, 6, 10), C_{70} (5, 9, 13) и их смеси C_{60}/C_{70} (3, 4, 7, 8, 11, 12). Инициатор – АИБН, $W_i = 6.8 \cdot 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 333 \text{ К}$ [69].

В работе [73] изучено влияние C_{60} на начальную скорость инициированного окисления бензилового спирта. На основании нелинейной зависимости скорости окисления бензилового спирта в присутствии фуллерена C_{60} от начальных концентраций O_2 и RH (уравнение 1.1) был сделан вывод, что фуллерен C_{60}

обрывает цепи жидкофазного окисления бензилового спирта, взаимодействуя как с алкильными R^\bullet , так и пероксильными RO_2^\bullet радикалами.

$$W = \frac{k_1 k_2 [RH] W_i [O_2]}{(k_1 k_7 [O_2] + k_2 k_8 [RH]) [C_{60}]_0} - const [O_2]^n [RH]^m \quad (1.1)$$

где $n = 0.54 \pm 0.09$, $m = 0.82 \pm 0.08$ – наблюдаемые экспериментальные порядки по концентрациям O_2 и RH соответственно.

К такому же выводу пришли авторы работ [74, 77], которые изучали антиоксидантную способность фуллеренов C_{60} и C_{70} при инициированном окислении метиллинолеата [77] и галогенфуллеренов $C_{60}Cl_6$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ при окислении бензилового спирта [74]. Взаимодействием фуллерена C_{60} с радикалами R^\bullet и ROO^\bullet также объяснен механизм ингибирования фуллереном окисления первичных и вторичных спиртов, а также стирола и этилбензола [73].

В противоположность приведенным выше данным хемилюминесценция (ХЛ), обнаруженная при окислении этилбензола в присутствии фуллерена, была отнесена к излучению фуллереновых кетонов – продуктов термического распада пероксидов фуллерена, образующихся при присоединении пероксильных радикалов ROO^\bullet к молекуле C_{60} [101]. Этот вывод подтверждается наличием в спектре ХЛ длинноволновых максимумов при 645 и 685 нм, положение которых близки к максимумам ХЛ фуллереновых поликетонов, генерирующихся при озонлизе C_{60} в растворе CCl_4 [102].

Весомый вклад в изучение процесса ингибированного окисления углеводородов в присутствии фуллерена C_{60} и его производных также внесли работы [71, 79, 98, 103] итальянских (Prof. G.F. Pedulli, Dr. L. Valgimigli и др.) и отечественных ученых (проф. Р. Л. Сафиуллин, д.х.н. Р.Х. Юмагулова, к.х.н. Л. Р. Якупова и др.). В работе [71] исследован процесс ингибирования инициированного окисления кумола (инициатор – 2,2'-азобис (2,4-диметилвалеронитрил), $T = 303$ К) фуллереном C_{60} и производными C_{60} с ионолом (рисунок 1.2.4). На основании отсутствия периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода при окислении кумола в присутствии C_{60} сделан

вывод о низкой реакционной способности фуллерена C_{60} по отношению к ROO^{\bullet} радикалам. Об этом также свидетельствует низкое значение константы скорости реакции пероксильных радикалов с фуллереном C_{60} ($k_7 = 3 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [71]. Присоединение молекулярных фрагментов ионола к C_{60} приводит к появлению индукционного периода на кривых поглощения O_2 и увеличению реакционной способности гибридных соединений к ROO^{\bullet} с $k_7 = (0.4 \div 8.2) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [71]. В работе [98] изучено влияние парциального давления кислорода на кинетические закономерности ингибирования фуллереном C_{60} и аддуктами C_{60} с флавоноидами (рисунок 1.9) процесса окисления кумола и стирола (инициатор – АИБН, 303 К, атмосфера – воздух или азотно-кислородная смесь 99% N_2 –1% O_2).

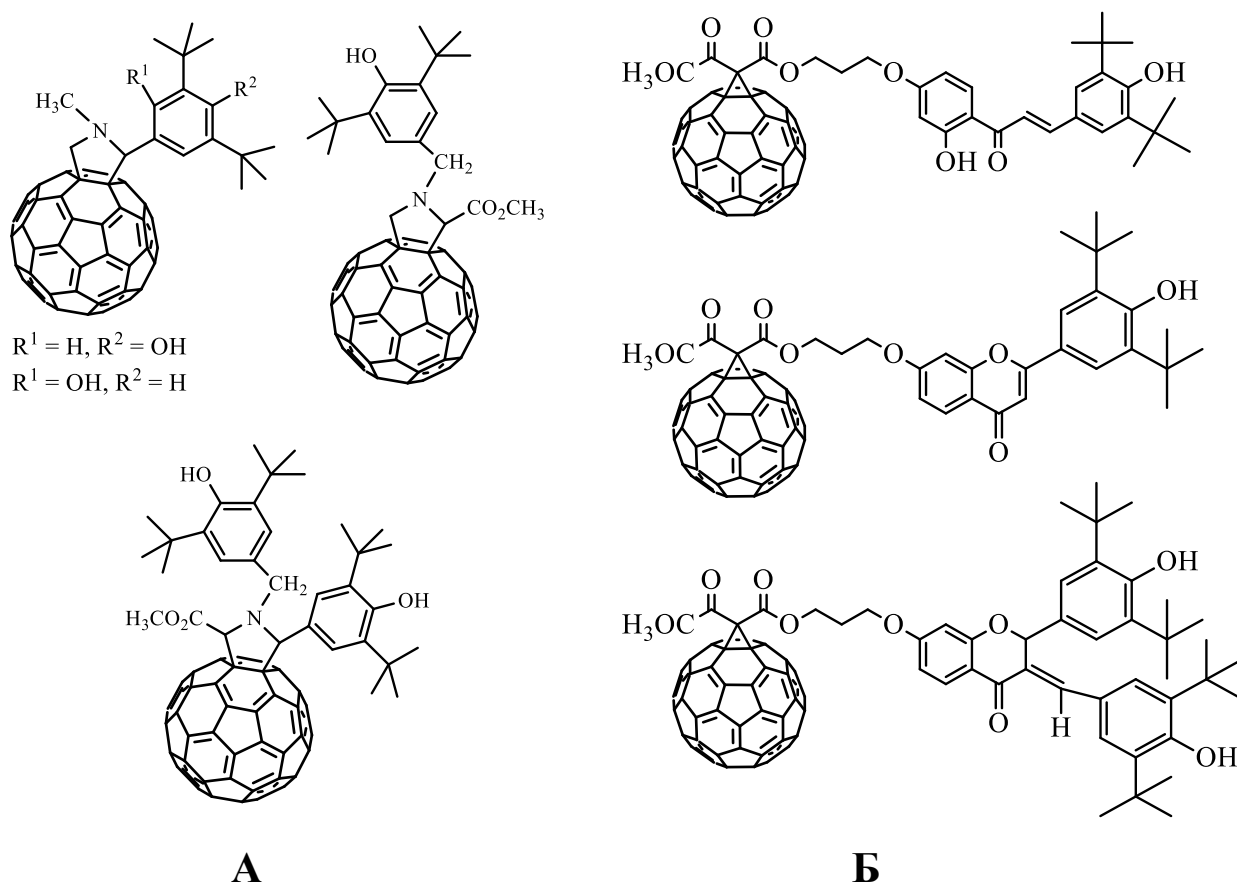


Рисунок 1.9 – Структуры гибридных соединений фуллерена C_{60} с ионолом (А) и флавоноидами (Б), проявляющих антиоксидантные свойства [71, 98].

Путем сопоставления значений констант скоростей ингибирования k_7 , полученных для исходных флавоноидов и гибридных соединений C_{60} , авторами [98] сделан вывод о том, что при высоком парциальном давлении O_2 в системе

($p_{O_2} = 0.21$ атм) ингибирование окисления стирола и кумола обусловлено взаимодействием пероксильных радикалов с молекулой ингибитора с отрывом атома водорода от НО–группы аддукта C_{60} . При понижении парциального давления кислорода возможно одновременное протекание двух процессов обрыва цепи: реакция пероксильных радикалов с участием гидроксильной группы гибридного соединения и присоединение алкильных радикалов к фуллереновому каркасу.

Подобная зависимость – влияние содержания растворенного кислорода в реакционном растворе на количественные параметры антиоксидантной активности фуллерена C_{60} – также обнаружена в работе уфимских ученых [79]. Так, при изучении ингибированного фуллереном C_{60} окисления модельных соединений 1,4-диоксана и стирола обнаружено, что стехиометрический коэффициент ингибирования фуллереном C_{60} при окислении стирола кислородом воздуха ($p_{O_2} = 0.21$ атм) равен $f = 2.1$, а чистым кислородом ($p_{O_2} = 1$ атм) $f = 1.8$. Различие коэффициентов f , по мнению авторов [79], указывает на протекание двух конкурентных реакций, отвечающих за ингибирование радикально-цепного окисления стирола: взаимодействие фуллерена C_{60} с алкильными и пероксильными радикалами.

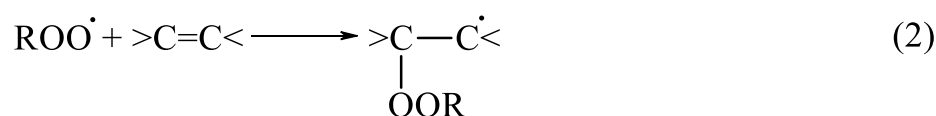
Важно отметить, что состав фуллеренсодержащих продуктов ингибированного окисления углеводородов в присутствии фуллерена C_{60} и его производных в вышепредставленных работах не исследовался.

1.3. Общие представления об ингибиторах окисления и механизме жидкофазного окисления углеводородов

Ингибиторы окисления – это соединения, введение которых приводят к уменьшению концентрации свободных радикалов в системе. Они находят широкое применение на практике для стабилизации органических соединений и предотвращения нежелательного изменения их физико-химических свойств; увеличения сроков хранения и эксплуатации продуктов и изделий [104]. В

зависимости от механизма ингибирующего действия различают несколько классов ингибиторов:

– ингибиторы, обрывающие цепи в реакции с ROO^\bullet радикалами. К таким ингибиторам относятся фенолы, нафтолы, ароматические амины и т.д. Для этого класса ингибиторов в зависимости от их строения характерны реакции обрыва цепей по двум механизмам: отрыв атома водорода от молекулы ингибитора пероксильным радикалом (1, схема 1.9) или присоединение ROO^\bullet к молекуле ингибитора по кратным связям (2, схема 1.9). Образование малоактивного радикала ингибитора, по сравнению с ROO^\bullet , приводит к ингибированию цепной реакции окисления [104].



$\text{C}-\text{OH}$ и $>\text{C}=\text{C}<$ - фрагменты молекулы ингибитора

Схема 1.9 – Реакции обрыва цепи на молекулах ингибитора первого класса [104].

– ингибиторы окисления, обрывающие цепи по реакции с алкильными радикалами R^\bullet : хиноны, стабильные нитроксильные радикалы, молекулярный йод и т.д.

– ингибиторы, разрушающие гидропероксиды. Если образующийся в процессе окисления гидропероксид ROOH вносит существенный вклад в иницировании цепной реакции, то затормозить этот процесс возможно при введении добавок, разрушающих ROOH без образования свободных радикалов: сульфиды, фосфиты, арсениты, тиофосфаты металлов, комплексные соединения и др.

– соединения, дезактивирующие металлы переменной валентности. В некоторых редокс-процессах присутствующие в системе металлы могут разрушать ROOH с образованием свободных радикалов, ускоряющих процесс окисления. Катализированное действие металлов удастся замедлить, вводя в

систему комплексообразователь (диамины, гидроксикислоты и др.), образующий с металлом прочный и неактивный по отношению к ROOH комплекс.

Молекулы фуллеренов, состоящие лишь из атомов углерода и содержащие одинарные и слабосопряженные двойные связи, могут тормозить процессы окисления лишь за счет присоединения свободных радикалов, т.е. их можно отнести к ингибиторам первого или второго класса.

Кроме классификации ингибиторов по механизму антиоксидантного действия, их можно разделить на ингибиторы однократного и многократного действия. Так, если ингибитор вступает в реакцию с R^{\bullet} , ROO^{\bullet} , ROOH и при этом необратимо расходуется, то в таком случае мы имеем дело с ингибитором однократного действия. Для них стехиометрический коэффициент ингибирования f (количество радикалов, гибнущих на одной молекуле ингибитора) обычно равен 1 или 2. Однако в некоторых системах реализуются циклические механизмы действия ингибитора, при которых одна молекула ингибитора многократно обрывает цепи или каталитически разрушает ROOH. В этом случае коэффициент ингибирования $f \gg 2$ [105].

Жидкофазное окисление насыщенных органических соединений, в частности углеводородов RH, молекулярным кислородом протекает по радикально-цепному механизму [104, 106-108]. Этот механизм (схема 1.10) включает в себя 4 основные элементарные стадии: инициирования (i, в схеме 1.10 приведен вариант с применением инициатора АИБН), роста (1 и 2), разветвления (3) и обрыва цепи (4-6).

Для инициирования радикально-цепного окисления используется два основных подхода: фотохимическое инициирование и зарождение цепной реакции путем введения специальных добавок инициатора. Использование химических инициаторов особенно удобно в тех случаях, когда необходимо точно знать скорость инициирования в системе. В кинетических исследованиях в качестве инициаторов наиболее широко используются азосоединения, среди которых самым распространенным является 2,2'-азоизобутиронитрил (АИБН).

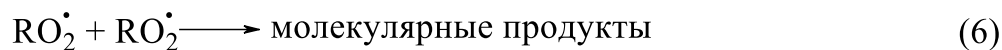
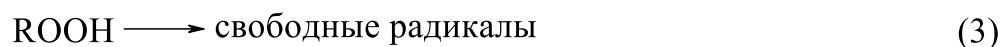
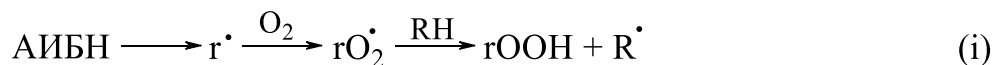
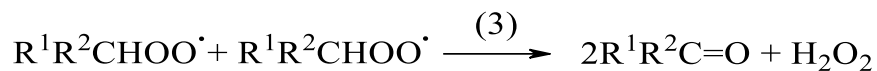


Схема 1.10 – Механизм жидкофазного инициированного окисления углеводородов молекулярным кислородом в присутствии ингибитора InH [104].

АИБН разлагается примерно с одинаковыми скоростями в различных углеводородах и его период полураспада равен 17 часам при температуре 60 °С, около 80 минут при 80 °С. Распад АИБН приводит к образованию цианозпропильных радикалов $r\cdot$, которые реагируют с кислородом с генерацией $r\text{OO}\cdot$ (i, схема 1.10). Реакция $r\text{OO}\cdot$ с RH приводит к отрыву подвижного водорода RH и образованию алкильных радикалов $R\cdot$. Продолжение цепи при окислении углеводородов протекает по реакциям 1 и 2 (схема 1.10). Причем, стадия 1 протекает с высокой диффузионной константой скорости ($k_1 = 10^8 \div 10^9 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [109]) и поэтому при высокой стационарной концентрации растворенного кислорода в системе ($>10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) алкильные радикалы быстро превращаются в пероксильные. Промежуточным продуктом окисления является гидропероксид ROOH. Однако если окисление протекает в кинетическом режиме с применением инициатора и проводится на неглубоких стадиях, тогда накоплением гидропероксида можно пренебречь и его распад по реакции 3 (схема 1.10) не вносит существенный вклад в инициирование новых цепей.

Радикалы $\text{ROO}\cdot$ могут вступать в самые разнообразные реакции: отрывают атом водорода от исходного субстрата RH, продолжая цепное окисление, или от радикала $\text{ROO}\cdot$, приводя к внутримолекулярной изомеризации; присоединяются по двойной связи и т.д. В условиях протекания реакции окисления углеводородов в кинетическом режиме стационарная концентрация $\text{ROO}\cdot$ в системе гораздо выше $R\cdot$, поэтому обрыв цепей преимущественно протекает согласно стадии б

(реакция 3), образование которых также не может быть объяснено механизмом Рассела.



Для преодоления вышеуказанных противоречий отечественными учеными проф. С. Л. Хурсаном и проф. Е. Т. Денисовым предложен альтернативный, обобщенный механизм рекомбинации пероксирадикалов различного строения [110, 111]. Основной идеей альтернативного механизма является образование радикальной пары $[RO^{\bullet}OOOR]$ и несогласованный гомолиз O–O связи в тетраоксиде (схема 1.12). Как видно из схемы 1.12, дальнейшие превращения радикальной пары $[RO^{\bullet}OOOR]$ обеспечивает весь спектр продуктов рекомбинации первичных, вторичных, третичных пероксильных радикалов и объясняет основные закономерности реакции гибели ROO^{\bullet} , при этом не отвергая механизм Рассела.

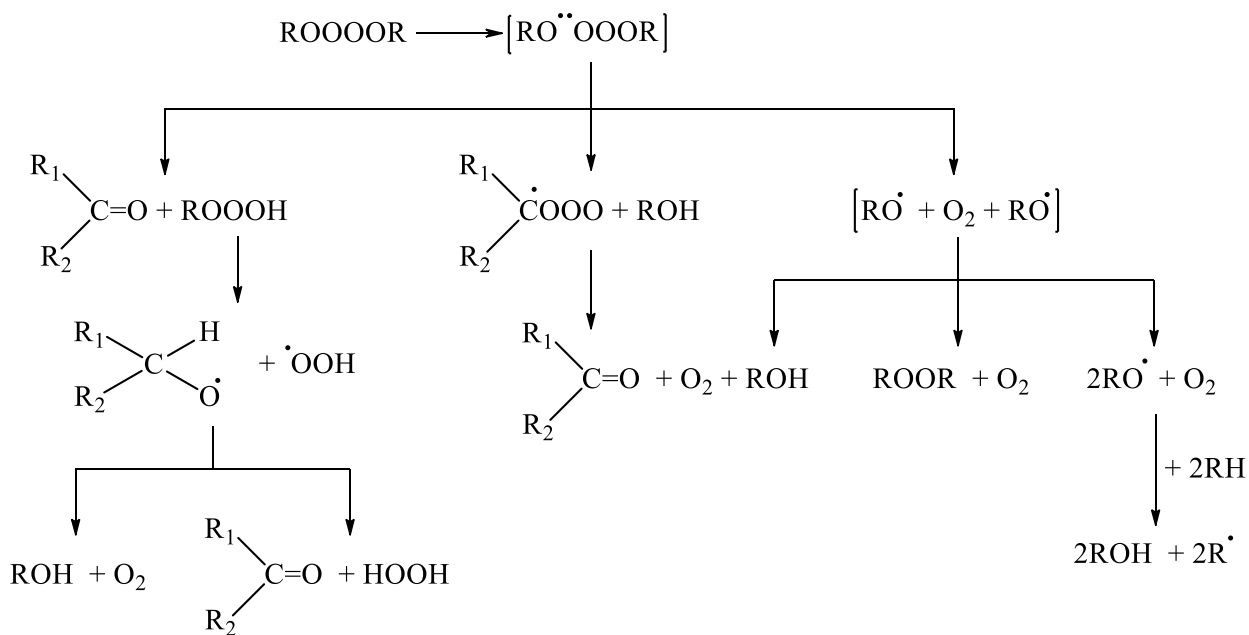


Схема 1.12 – Обобщенный механизм реакции рекомбинации пероксильных радикалов [110, 111].

1.4. Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных, проведенный в рамках диссертационной работы, свидетельствует о том, что изучению антиокислительных свойств фуллеренов и их производных уделяется значительное внимание в связи с перспективой их применения в медицине и создании фуллеренсодержащих полимеров, обладающих повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции. Замедление фуллеренами C_{60} и C_{70} жидкофазного окисления липидов и углеводов, а также процессов окислительной деградации полимеров, предположительно отнесено к реакциям фуллеренов с алкильными, алкоксильными и/или пероксильными радикалами. Указанные противоречия во многом связаны с тем, что при изучении механизма ингибирующего действия фуллеренов использовались разные модельные системы окисления, методы обработки полученных результатов, температурные режимы проведения реакции и т.д. Природа аддуктов фуллерена, образующихся в ходе ингибированного окисления, также не была установлена. Поэтому исследование реакционной способности фуллеренов C_{60} и C_{70} по отношению к пероксильным и алкильным радикалам, образующимся при инициированном окислении углеводов, является актуальной задачей.

Данное исследование важно не только с точки зрения получения новых знаний о механизме ингибирующего действия фуллеренов. Так, проведенный литературный обзор показал, что до настоящего времени был известен лишь один подход к успешному синтезу перекисных соединений фуллеренов. Между тем, результаты исследований [55-59], кратко представленные в обзорной работе [65], свидетельствуют о высокой ценности пероксидов фуллеренов – многофункциональных прекурсоров, способных к различным химическим трансформациям.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты, растворители, газы и методы очистки

Кумол, *этилбензол* (ЭБ) и *бензол* марки «ХЧ» очищали по стандартной методике [115], а именно путем многократной обработки концентрированной H_2SO_4 , декантацией водой и последующей перегонкой. Заключительную, так называемую «кетильную очистку» проводили перегонкой над металлическим натрием в атмосфере сухого аргона в присутствии бензофенона в цельноспаянном комбайне. При постановке всех экспериментов использовали только свежеперегнанный бензол кетильной очистки.

Кинетическую чистоту кумола и ЭБ проверяли измерением окисляемости субстрата в виде отношения констант $k_2(2k_6)^{-0.5}$, где k_2 и k_6 – константы скорости продолжения цепи и обрыва цепи окисления, согласно уравнению 2.1. Для этого инициированное окисление указанных углеводородов проводили при разных концентрациях АИБН (343 К). Значения k_2 принимались равными $0.85 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ и $3.68 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ для кумола [109, 116] и ЭБ [109, 117] соответственно. В результате были получены значения $k_2(2k_6)^{-0.5}$, равные $5.1 \cdot 10^{-3} \text{ л}^{0.5}\cdot\text{моль}^{-0.5}\cdot\text{с}^{-0.5}$ (для кумола) и $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ л}^{0.5}\cdot\text{моль}^{-0.5}\cdot\text{с}^{-0.5}$ (для ЭБ). Измеренные величины удовлетворительно согласуются с литературными данными: $k_2(2k_6)^{-0.5} = 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ л}^{0.5}\cdot\text{моль}^{-0.5}\cdot\text{с}^{-0.5}$ и $8.4 \cdot 10^{-4} \text{ л}^{0.5}\cdot\text{моль}^{-0.5}\cdot\text{с}^{-0.5}$ для кумола и ЭБ, что свидетельствует о кинетической чистоте используемых субстратов окисления.

$$W = \frac{k_2}{\sqrt{2k_6}} \cdot [RH] \sqrt{W_i} \quad (2.1),$$

где W_i – скорость инициирования АИБН, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

Скорость инициирования рассчитывали по уравнению 2.2:

$$W_i = k_i [АИБН] = 2ek_p [АИБН] \quad (2.2),$$

где k_i – константа скорости инициирования, k_p – константа скорости распада АИБН, с^{-1} ; $2e$ – вероятность выхода радикалов в объем. При проведении расчетов

использовали константу $k_p = 1.58 \cdot 10^{15} \cdot e^{-30800/(R \cdot T)}$, слабо зависящую от природы растворителя [118, 119], и $2e = 1.1$ [109, 118].

Растворитель *о-дихлорбензол* (ДХБ) марки «Aldrich» использовали без дополнительной очистки.

При проведении экспериментов использовали коммерческие кристаллические образцы *фуллерена* C_{60} чистотой 99.9%, синтезированный в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), и *фуллерена* C_{70} чистотой 96.3%, полученный в Институте высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург). Паспортную чистоту фуллеритов C_{60} и C_{70} контролировали методами ВЭЖХ, УФ-, ИК-спектроскопии.

Дистиллированную *воду* очищали по известной методике [120]: в 300 мл дистиллированной воды растворяли 0.5 г перманганата калия и добавляли 5 мл концентрированной H_2SO_4 . Темно-фиолетовый раствор кипятили с обратным холодильником в течение шести часов и осторожно перегоняли. Чистоту бидистиллята контролировали по отсутствию поглощения в УФ-спектре от 200 до 750 нм в кварцевой кювете с $l = 5$ см.

Аргон из баллона марки «А» (с содержанием аргона 99.99%) очищали пропусканием через прибор «Поглотитель газов» (ПГ), состоящий из пяти последовательно соединенных стеклянных колонок с электрическим подогревом. Первая, четвертая и пятая колонки заполнены оксидом алюминия (Al_2O_3) и молекулярными ситами марки 4Å, и служат для удаления примесей: воды, углекислого газа (CO_2) и органических веществ. Вторая и третья колонка заполнены никелевым катализатором для очистки аргона от примесей кислорода.

Кислород очищали пропусканием через систему последовательно соединенных колонок, заполненных концентрированной H_2SO_4 , твердыми гранулами NaOH и молекулярными ситами марки 4Å для удаления следовых количеств воды (рисунок 2.1).

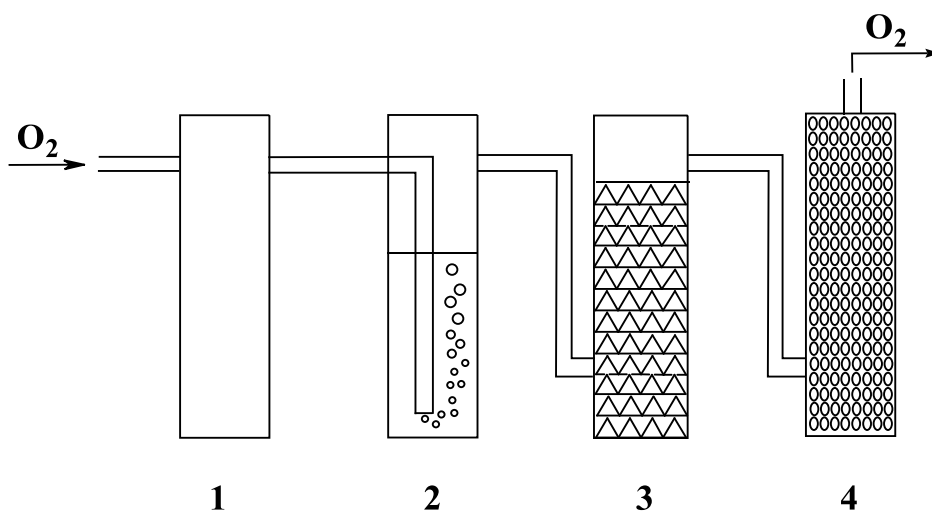


Рисунок 2.1 – Система для очистки кислорода и воздуха. 1 – буферная емкость, 2 – колонка с концентрированной серной кислотой, 3 – колонка с гранулами гидроксида натрия, 4 – колонка с цеолитом марки 4 Å.

Инициатор окисления **2,2'-азобисизобутиронитрил** (АИБН) и усилитель хемилюминесцентного свечения **9,10-дибромантрацен** (ДБА) марки «ХЧ» очищали перекристаллизацией из метанола/этанола согласно [121, 122]. В качестве модельных ингибиторов окисления использовали **2,6-дипретбутил-4-метилфенол** (ионол) («Aldrich», 99.9%), **α -токоферол** («Aldrich», 97%) и его водорастворимый аналог – **тролокс** («Aldrich», 99.9%).

Кристаллическую соль **церий-аммоний нитрат** $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ («Aldrich», 99.9%) непосредственно перед экспериментом с целью удаления адсорбированной воды держали в вакууме в течении 1 часа (~ 1 мм.рт.ст.) при комнатной температуре. Содержание (отсутствие) адсорбированной воды в $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ определяли путем измерения объема газа (Bu^iH , H_2), выделяющегося в реакции Bu^i_2AlH ($\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9$) с водой [123].

2.2. Измерения фото- и хемилюминесценции

Хемилюминесценцию регистрировали на оригинальной установке (рисунок 2.2), основными элементами которой были светонепроницаемая камера (1) и счетчик фотонов PCU-100 на базе фотодиода Hamamatsu H10720-10 (5),

подключенный к компьютеру (8). Кювету (4) для измерения ХЛ устанавливали в термостатируемый блок (2), соединенный с термостатом (2'). Излучение света регистрировали через оптически прозрачное дно кюветы. Кислород и аргон подавались через штуцеры в стенке камеры (9). Калибровку хемилюминометра проводили с использованием жидкого радиолуминесцентного источника света² на основе сцинтиллятора РОРОР (1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол) и меченой ¹⁴С уксусной кислоты с известным световым потоком.

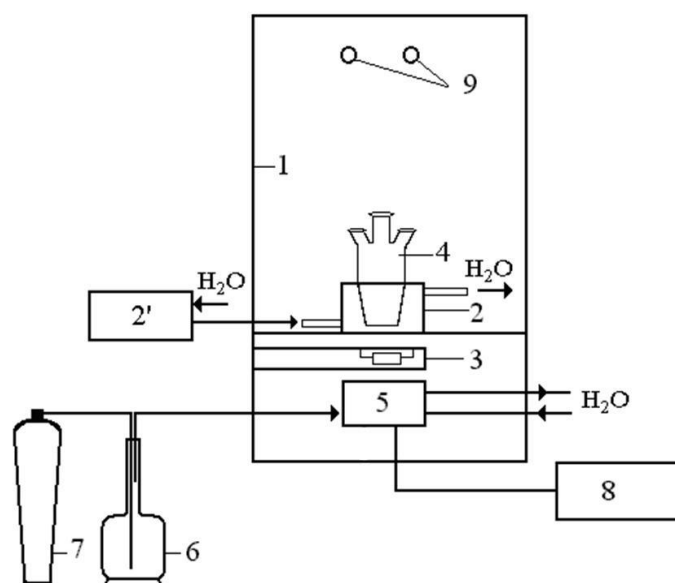


Рисунок 2.2 – Блок-схема установки для измерения хемилюминесценции. 1 – светонепроницаемая камера; 2 – термостатирующий блок; 2' – термостат; 3 – барабан со светофильтрами; 4 – хемилюминесцентная кювета; 5 – счетчик фотонов PCU-100 на базе фотодиода Hamamatsu H10720-10; 6 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 7 – баллон с газообразным азотом; 8 – компьютер; 9 – штуцеры в стенке камеры для ввода и вывода газов.

Спектры ХЛ регистрировали при помощи набора стеклянных граничных светофильтров. Перед опытом в барабан (рисунок 2.2, 3), расположенный между ФЭУ и дном кюветы, помещали ряд светофильтров. Вращая диск, устанавливали

² Автор работы признателен д.ф.-м.н., проф. Ростиславу Федоровичу Васильеву (Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН) за предоставление эталонного источника света.

поочередно светофильтры на пути светового потока, измеряя интенсивность свечения. При этом постоянно контролировали интенсивность ХЛ без фильтра. Обработку данных проводили по известной методике [124]. Все спектры ХЛ измерялись в 5-7 параллельных экспериментах, каждый из которых включал 3-4 сканирования. Таким образом, спектры ХЛ являются усреднением многократных результатов измерений.

Спектры ФЛ, возбуждения ФЛ и время жизни возбужденных состояний регистрировали с применением высокочувствительного модульного спектрофлуориметра FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon (модель FL-3-22) (рисунок 2.3).

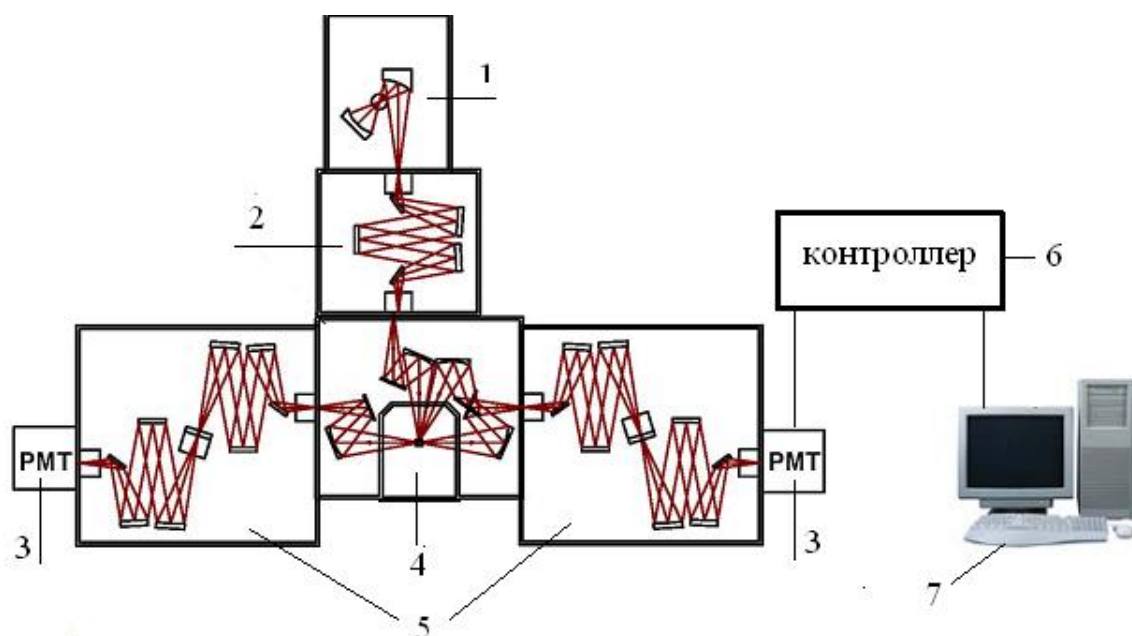


Рисунок 2.3 – Блок-схема спектрофлуориметра FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon (модель FL-3-22). 1 – источник излучения (Xe-лампа), 2 – монохроматор возбуждения, 3 – детекторы излучения, 4 – модуль камеры для образцов, 5 – монохроматоры эмиссии, 6 – контроллер, 7 – компьютер.

Прибор состоит из источников излучения – ксеноновой лампы мощностью 450 Вт, ксеноновой импульсной лампы мощностью 150 Вт (1); двойных монохроматоров возбуждения (2) и эмиссии (5), детекторов света – ФЭУ Hamamatsu R928P и фотодиода InGaAs (DSS-IGA020L) для измерений в ИК-области (3), модуля камеры для образцов (4), контроллера (6) и персонального

компьютера (7). Дополнительно в качестве источника излучения использовались импульсные (с частотой до 1MHz) твердотельные лазеры NanoLED для измерений времен жизни эмиссии от 10 пс.

2.3. Методика оценки ингибирующей активности фуллеренов

Изучение ингибирующих свойств фуллеренов проводили на известных реакциях иницированного АИБН окисления ЭБ ($[\text{ЭБ}]_0 = 4.9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и кумола ($[\text{Кумол}]_0 = 4.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) растворенным кислородом в смеси субстрата и растворителя – о-дихлорбензола (о-ДХБ) или бензола. Влияние растворителя на кинетические закономерности реакции окисления этилбензола и кумола не обнаружено.

Окисление ЭБ и кумола осуществляли в термостатированном стеклянном реакторе при $343 \pm 0.1 \text{ К}$ при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Количество поглощенного кислорода определяли газометрически ($\Delta V = \pm 0.02 \text{ мл}$) с использованием термостатированной газовой бюретки [125, 126]. Эффективность ингибирующего действия фуллеренов оценивали по степени снижения начальной скорости окисления углеводородов в результате добавления растворов C_{60} , C_{70} или циклоаддуктов C_{60} в бензоле. Результаты измерений скорости поглощения кислорода при окислении кумола в присутствии фуллерена C_{60} , полученные на манометрической установке, были проверены и воспроизведены с применением универсальной дифференциальной манометрической установки,³ снабженной высокочувствительным датчиком давления на основе кремниевого мембранного элемента.

³ Автор работы выражает благодарность д.х.н., проф. Анатолию Яковлевичу Герчикову и к.х.н., доценту кафедры физической химии и химической экологии Ирине Владимировне Сафаровой (химический факультет Башкирского государственного университета) за помощь и предоставление установки для измерений скорости поглощения кислорода.

Для определения коэффициента ингибирования f был использован полулогарифмический метод⁴ обработки кинетических кривых, основанный на преобразовании кинетических кривых поглощения кислорода в координатах $\Delta[\text{O}_2]^{-1}$ от $[\text{InH}]W_i^{-1}(t-t')^{-1}$, где t' – время достижения заданной глубины окисления $\Delta[\text{O}_2]$ в опыте без добавления InH. В результате преобразования экспериментальных данных в координатах обратных величин $\Delta[\text{O}_2]^{-1}-[\text{InH}]W_i^{-1}(t-t')^{-1}$ на начальных участках кинетических кривых получены линейные анаморфозы, из угла наклона которых найдена эффективность ингибирования a по уравнению 2.3 [127], а из отрезка, отсекаемого прямой на ось абсцисс – значение f^{-1} .

$$a = \frac{fk_7}{k_2[\text{RH}]} - \frac{(k_6W_i)^{0.5}}{k_2[\text{RH}][\text{InH}]_0} \quad (2.3)$$

2.4. Методики анализа исходных веществ и продуктов реакции

ВЭЖХ проводили на хроматографах «Hewlett Paccard 1090» с аналитической колонкой «Cosmosil Buckyrep Waters» (250x4.6 мм) и УФ-детектором с $\lambda_{\text{max}} = 340$ нм, подвижная фаза – толуол (скорость потока $W = 0.8$ мл·мин⁻¹); и Altex с аналитической колонкой «Cosmosil Buckyrep Waters» (250x4.6 мм) и УФ-детектором с $\lambda_{\text{max}} = 313$ нм, подвижная фаза – толуол ($W = 0.8$ мл·мин⁻¹).

Продукты реакции разделяли методом полупрепаративной ВЭЖХ на хроматографе Altex-330, снабженной колонкой «Cosmosil Buckyrep Waters» (250x10 мм), УФ-детектором ($\lambda_{\text{max}} = 340$ нм); подвижная фаза – толуол ($W = 0.8$ мл·мин⁻¹).

⁴ Автор работы выражает благодарность к.х.н., снс Люции Рифгатовне Якуповой и к.х.н., нс Ригине Анатольевне Сахаутдиновой (лаборатория химической кинетики Уфимского института химии УФИЦ РАН) за помощь и полезное обсуждение работы.

УФ-видимые спектры поглощения образцов регистрировали в герметичных кварцевых кюветах на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 750 ($l = 0.1, 1.0, 5.0$ см).

ИК-спектры твердых (таблетки KBr, NaCl) и жидких (кюветы с KBr/стеклами) образцов измеряли на приборе Bruker Vertex 70V.

^1H , ^{13}C ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (рабочая частота 400.13 и 100.62 МГц, растворитель – CDCl_3), а **масс-спектры** – на спектрометрах Bruker MALDI TOF/TOF Autoflex-III (матрица – элементная сера S_n , растворитель – толуол) и Shimadzu LCMS-2010EV (подвижная фаза – $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} = 99:1$, прямой ввод раствора образца, растворитель – $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$).

Элементный состав определяли на элементном анализаторе фирмы Carlo Erba CHNS-O «EA1108» и «1106».

Ультрафиолетовое облучение образцов проводили с использованием ксеноновой лампы облучателя Hamamatsu LC-8 в комбинации со светофильтром A9616-05 (пропускание 80 % с $\lambda_{\text{max}} = 360$ нм). Образцы помещались на расстоянии 1 см от световода.

Получение производных фуллерена C_{60} (1) и (2). Эксперименты по синтезу и наработке фуллеренсодержащих продуктов реакции ингибированного окисления кумола в присутствии фуллерена C_{60} проводились в бензоле, что обусловлено возникновением осложнений в процессах выделения и очистки фуллеренсодержащих продуктов из среды о-ДХБ.

В круглодонную колбу вместимостью 250 мл вносили кумол ($V = 120$ мл), растворы C_{60} (43.2 мг, $3 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) и АИБН (65.6 мг, $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) в бензоле ($V = 80$ мл). Полученный гомогенный раствор нагревали до 343 К в атмосфере чистого O_2 в течение 2 часов и затем концентрировали упариванием до 10 мл. Полученный раствор подвергали полупрепаративной ВЭЖХ. После разделения были собраны две фракции, которые концентрировали до 2 мл. Полученные растворы сушили в вакууме (10^{-2} атм). После этого твердые остатки промывали петролейным эфиром (3×2 мл) и сушили под вакуумом (10^{-2} атм.). Выход

производного фуллерена **1** составил 45% (20 мг), и **2** – 9% (4 мг). В расчёте на количество прореагировавшего исходного фуллерена C₆₀ выход продукта **1** составил 78 %, и **2** – 16 %.

Бис[(2-фенилпропан-2-ил)перокси][60]фуллерен C₆₀(OOC(CH₃)₂Ph)₂ (1).
¹H ЯМР (400.13 МГц, CDCl₃, 299.1 К): 1.58, 1.61, 1.63, 1.72, 1.76, 7.24, 7.29, 7.31, 7.33, 7.36, 7.38, 7.40, 7.45, 7.47, 7.52. ¹³C ЯМР (100.62 МГц, CDCl₃, 299.7 К): 149.41, 149.09, 148.19, 147.34, 147.03, 146.82, 146.34, 145.55, 144.68, 143.59, 142.44, 132.23, 132.13, 128.63, 128.29, 128.11, 127.50, 127.34, 126.76, 126.07, 125.95, 125.83, 125.63, 125.42, 124.41, 118.69, 84.38, 83.71, 79.12, 45.74, 32.26, 31.82, 30.06, 29.73, 28.48, 27.03, 26.86, 26.18, 25.15, 23.13, 19.44, 14.47, 8.57. Масс-спектр ESI (RP): m/z 1082 (100%, M+H+CH₃CN+H₂O). Масс-спектр MALDI-TOF (RN): m/z 752.027 (55%, C₆₀O₂), 753.039 (55%, C₆₀O₂+H), 768.025 (93%, C₆₀O₃), 769.023 (92%, C₆₀O₃+H), 784.018 (69%, C₆₀O₄), 785.027 (100%, C₆₀O₄+H), 800.009 (48%, C₆₀O₅), 801.018 (99%, C₆₀O₅+H), 816.002 (42%, C₆₀O₆), 817.008 (92%, C₆₀O₆+H), 831.989 (35%, C₆₀O₇), 833.001 (89%, C₆₀O₇+H), 847.987 (44%, C₆₀O₈), 848.996 (89%, C₆₀O₈+H), 863.978 (40%, C₆₀O₉), 864.981 (77%, C₆₀O₉+H), 879.962 (30%, C₆₀O₁₀), 880.975 (60%, C₆₀O₁₀+H), 896.975 (39%, C₆₀O₁₁+H). Рассчитано для C₇₈O₄H₂₂ (%): C – 91.59; O – 6.26; H – 2.15. Найдено (%): C – 91.44; O – 6.25; H – 2.31. УФ-спектр (гексан) λ_{max}/нм: 263, 271, 278. ИК-спектр ν/см⁻¹: 2983, 2927, 2855, 1730, 1496, 1448, 1380, 1364, 1266, 1217, 1152, 1103, 1075, 1030, 957, 909, 861, 761, 699, 666.

Моноэпоксид фуллерена C₆₀O (2). УФ-спектр (толуол) λ_{max}/нм: 333.8, 423 нм. Масс-спектр MALDI-TOF (RN): m/z 736.003 (100%, M), 737.018 (71%, M+H).

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ⁵

3.1. Ингибирование фуллеренами C₆₀ и C₇₀ радикально-цепного окисления кумола и этилбензола

Исследование реакционной способности фуллеренов C₆₀ и C₇₀ по отношению к пероксильным радикалам ROO• является актуальной задачей по двум основным причинам. Во-первых, радикалы ROO• – ключевые интермедиаты многих химических и биохимических процессов окисления. Во-вторых, в литературе имеются противоречивые сведения о способности фуллеренов выступать в качестве ингибиторов за счет присоединения к ним радикалов ROO• в целом ряде процессов: термоокислительной деструкции полимеров [67, 70, 73, 82, 83, 128, 129], жидкофазном окислении липидов, углеводов и других органических соединений [70-73, 79]. Эти противоречия во многом связаны с тем, что при изучении ингибирующего действия фуллеренов использовались различные модельные системы окисления, методы обработки полученных результатов, температурные режимы проведения реакции и т.д.

Согласно известной [104] схеме механизма жидкофазного окисления углеводов (RH) за эффект ингибирования ответственна реакция радикалов ROO• с ингибитором (InH) (реакция 7, схема 1.10).

При высокой концентрации растворенного кислорода в реакционном растворе (более 10^{-3} моль·л⁻¹), алкильные радикалы R• взаимодействуют преимущественно с кислородом (реакция 1, схема 1.10), чем с субстратом RH [104]. Учитывая, что коэффициенты Генри растворенного кислорода в кумоле и ЭБ равны $9.90 \cdot 10^8$ и $9.91 \cdot 10^8$ моль·л⁻¹·атм⁻¹ [130] соответственно, то константа k_1 для кумола равна $9.0 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹, а для ЭБ – $8.8 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

⁵ Автор работы выражает благодарность д.х.н., проф. Кабальной Наталье Нурулловне за неоценимую помощь и полезные консультации при обсуждении результатов работы.

В то же время хорошо известно, что алкильные радикалы эффективно присоединяются к фуллерену C_{60} (реакция 7'', схема 3.1). Величины $k_{7''}$ для кумильного (Me_2PhC^\bullet) и трет-бутильного (Me_3C^\bullet) радикалов, полученные методом ЭПР спиновых ловушек, равны $8.1 \cdot 10^5$ и $(1.74 \div 2.66) \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно [131, 132]. Таким образом, ингибирование процесса окисления углеводородов фуллеренами может быть обусловлено не только присоединением к C_{60} (или C_{70}) радикалов ROO^\bullet (реакция 7', схема 3.1), но и радикалов R^\bullet (реакция 7'', схема 3.1).

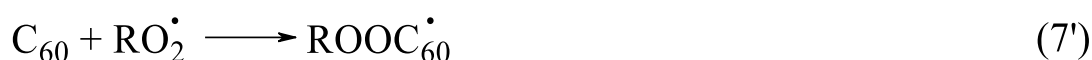


Схема 3.1 – Потенциально возможные маршруты протекания цепной реакции при окислении углеводородов в присутствии C_{60} .

Поскольку при окислении RH в присутствии фуллеренов алкильные радикалы могут расходоваться в конкурирующих реакциях с O_2 (реакция 1, схема 1.10) и, например, C_{60} (реакция 7'', схема 3.1), проведена теоретическая оценка вклада этих альтернативных каналов гибели алкильных радикалов. После подстановки используемых концентраций реагентов: $[O_2]_0 = 10^{-3}$ и $[C_{60}]_{max} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, а также известных значений констант скоростей: $k_1 = 9 \cdot 10^8$ и $k_{7''} = 8.1 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹ получено отношение скоростей реакций $W_1/W_{7''} = 3 \cdot 10^3$, свидетельствующее о том, что теоретически доминирующим каналом расходования радикалов R^\bullet является реакция с кислородом, а не с фуллереном.

3.1.1. Анализ продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с радикальными интермедиями, генерируемыми при окислении кумола

Проведенный нами анализ литературных данных (раздел 1.2) свидетельствует о том, что обычно ингибирование процессов окисления органических соединений в присутствии фуллеренов изучается по уменьшению

скорости поглощения кислорода. Мы получили подтверждение участия фуллерена в этом процессе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). По данным ВЭЖХ установлено [133], что при инициированном окислении кумола ($4.3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 343 К) молекулярным кислородом в присутствии фуллерена C_{60} наблюдается двукратное уменьшение концентрации C_{60} ($t_{\text{уд}} = 10.4 \text{ мин}$) через 25 мин после начала реакции, а через 2 часа фуллерен расходуется практически полностью (рисунок 3.1). В случае $[C_{60}]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ расход фуллерена за 1 час составляет всего лишь 30%, а за 2 часа – 40%.

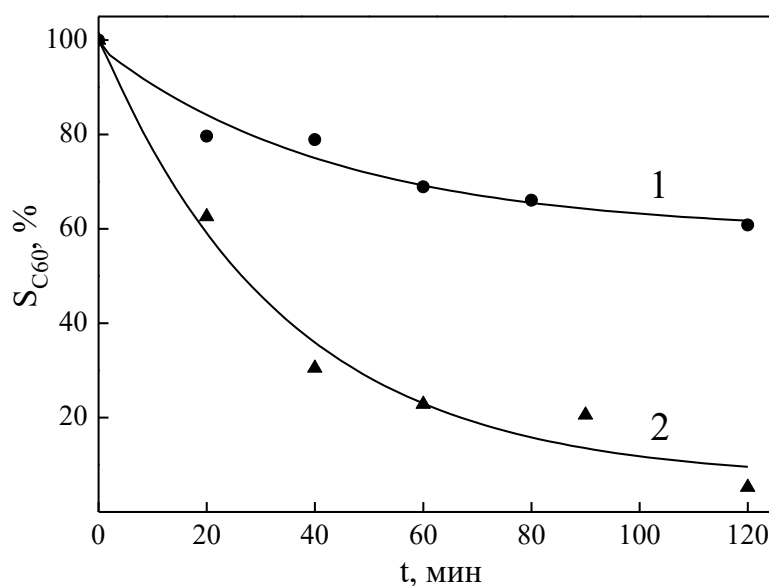


Рисунок 3.1 – Кинетика расходования фуллерена C_{60} при инициированном окислении кумола в бензоле. $[Кумол] = 4.3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[АИБН] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[C_{60}]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ (1), $2 \cdot 10^{-4}$ (2) $\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $T = 343 \text{ К}$. По оси ординат отложены значения площадей ВЭЖХ-пика фуллерена C_{60} ($t_{\text{уд}} = 10.4 \text{ мин}$).

Наряду с уменьшением ВЭЖХ-пика C_{60} на хроматограммах появляются новые пики продуктов реакции с $t_{\text{уд}} = 4.7, 5.7, 11.6$ и 13.3 мин (рисунок 3.2). После полупрепаративной ВЭЖХ раствора, полученного после 2 часов окисления кумола в присутствии C_{60} ($3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), выделены два продукта с $t_{\text{уд}} = 4.7 \text{ мин}$ (продукт 1) и 11.6 мин (продукт 2) с выходами 45 и 9% соответственно. Продукты с $t_{\text{уд}} = 5.7$ и 13.3 мин в ходе препаративного разделения нам зафиксировать не удалось.

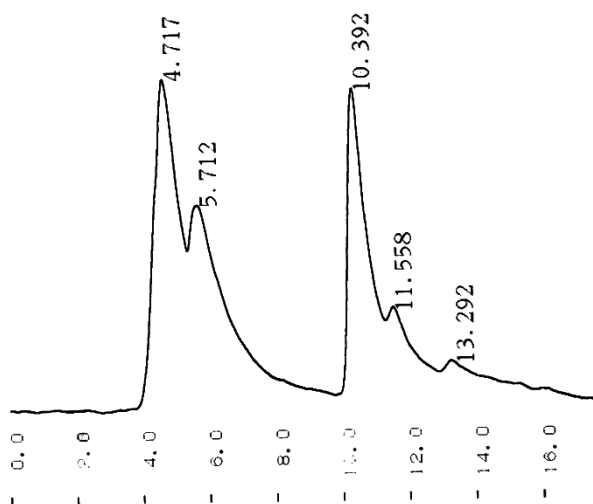


Рисунок 3.2 – ВЭЖХ раствора, полученного после 2 часов окисления кумола в присутствии фуллерена C_{60} . $[Кумол] = 4.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[АИБН] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[C_{60}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 343 \text{ К}$.

Масс-спектр продукта **2**, полученный при лазерной ионизации (MALDI TOF, RN) без использования матрицы, содержит молекулярный ион с m/z : $[M]^- = 736.647$ ($C_{60}O$), а также осколочный ион $[M-O]^- = 720.642$ (C_{60}). Молекулярный характер пиков с атомным числом 736 подтверждается усилением их интенсивности при использовании матрицы (элементарная сера S_n) как в режиме регистрации положительных (RP), так и отрицательных ионов (RN). На основании анализа и совпадения масс-спектров с аналогичными данными работы [134], где $C_{60}O$ получен каталитическим окислением C_{60} , продукт **2** охарактеризован нами как моноэпоксид фуллерена. Кроме того УФ-спектр **2** в толуоле содержит низкоинтенсивный острый пик при 423 нм, характерный для 1,2-аддуктов фуллерена, в том числе и для $C_{60}O$ [100].

Анализ продукта **1** с использованием масс-спектрометрии MALDI TOF успехом не увенчался. Так, масс-спектр **1** (рисунок 3.3), полученный при лазерной ионизации (MALDI TOF, $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ нм}$, матрица – S_8 , RN), содержит молекулярный пик C_{60} (m/z 720), а также пики оксидов $C_{60}O_{1-12}$ с m/z : 736, 752, 768, 785, 801, 817, 833, 848, 864, 880, 896, 913. Учитывая, что раствор до масс-спектрометрического анализа содержал только продукт с $t_{\text{уд}} = 4.7 \text{ мин}$ (пики C_{60} и $C_{60}O_{1-12}$ отсутствовали), сделан вывод о том, что C_{60} и оксиды $C_{60}O_{1-12}$ образуются

во время регистрации масс-спектров в результате разложения более малостабильных продуктов под действием луча лазера.

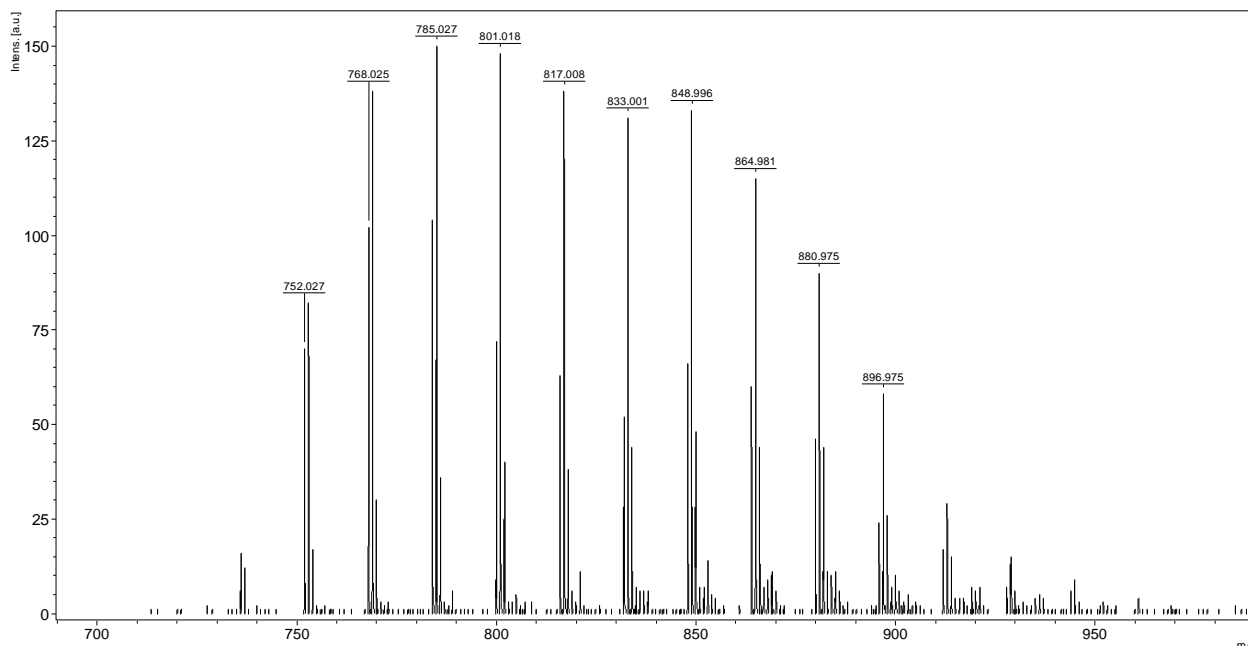


Рисунок 3.3 – Масс-спектр продукта **1**, полученный при лазерной ионизации (MALDI TOF).

Действительно, продукт **1** оказался крайне чувствительным к действию УФ-света. При облучении ксеноновой лампой (светофильтр A9616-05, $\lambda_{\max} = 360$ нм, облучатель Hamamatsu LC-8, 150 W) период полупревращения продукта **1** ($5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, растворитель – C_6H_6 , 10 мл) составил $\tau_{1/2} = 200$ мин. Этот вывод также подтверждают результаты работы [51], в которой при регистрации масс-спектра MALDI TOF пероксида фуллерена $C_{60}(O)(OO^tBu)_4$ также зарегистрированы пики с m/z от 720 до 912, соответствующие молекулярным ионам фуллерена C_{60} и оксидов $C_{60}O_{1-12}$. Чтобы предотвратить разложение продуктов окисления кумола с фуллереном C_{60} , по аналогии с работой [52], был проведен масс-спектрометрический анализ с более мягкой ионизацией – электрораспылением (ИЭР, ESI). Масс-спектр положительных ионов продукта **1** (ESI, подвижная фаза: $CH_3CN:H_2O=99:1$, растворитель – $CHCl_3:CH_3OH=1:1$, RP) содержит только один пик (рисунок 3.4) с m/z 1082, соответствующий молекулярному иону ($MH^+ + CH_3CN + H_2O$), где $M =$ бис[(2-фенилпропан-2-ил)перокси][60]фуллерен $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$. Присоединение к каркасу биспероксида $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$

молекул элюентов CH_3CN и H_2O в ходе анализа можно объяснить необычайно высокой электрофильностью фуллеренового каркаса.

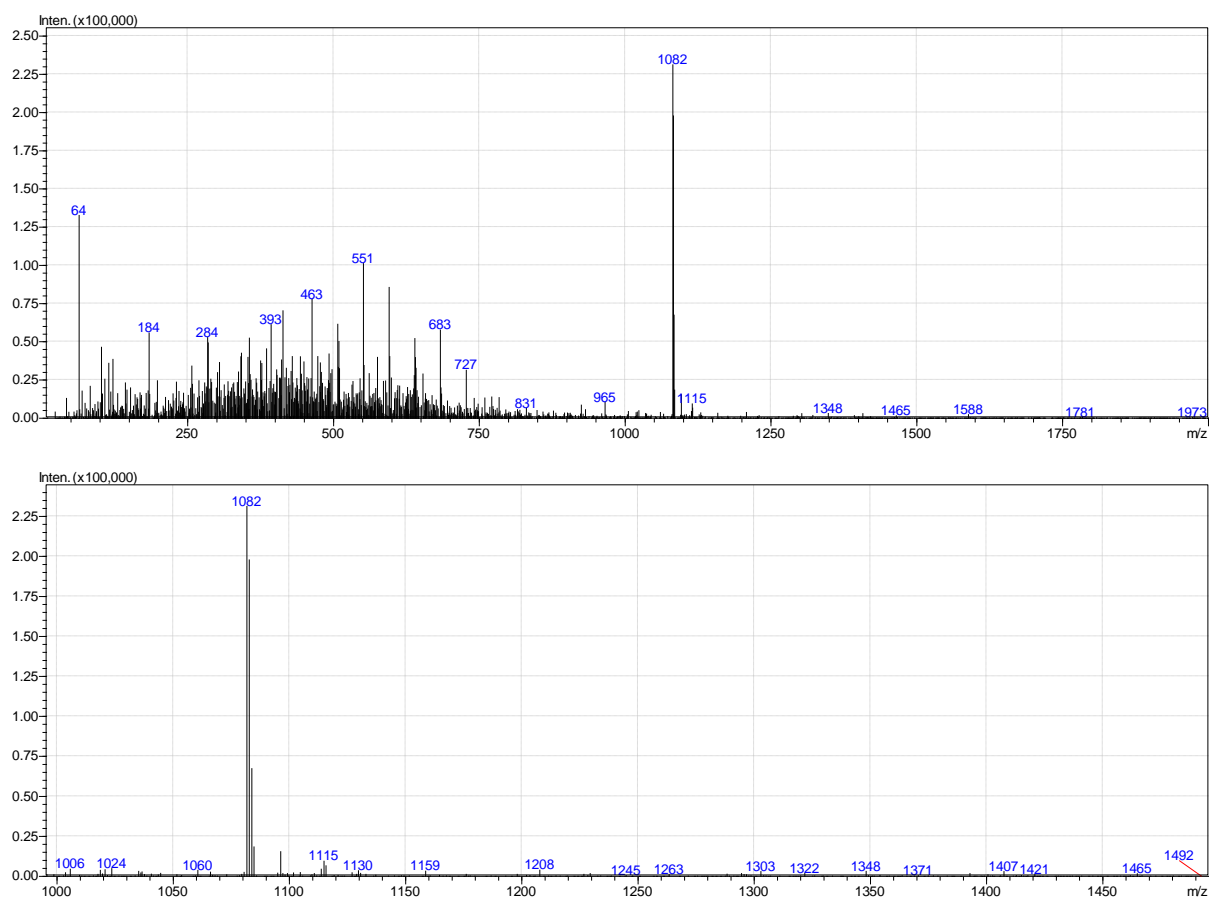


Рисунок 3.4 – Масс-спектры продукта **1**, полученные путем ионизации электрораспылением (ESI).

Подобные примеры присоединения разных молекул при масс-спектрометрическом анализе отражены в работе [52], где при регистрации масс-спектра образца $\text{C}_{60}(\text{OO}^t\text{Bu})_6$ методом ESI были получены молекулярные пики с m/z : 1277 (100, $\text{M}^+ + \text{Na}$), 1273 (68, $\text{MH}^+ + \text{H}_2\text{O}$).

Образование биспероксида фуллерена $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ также подтверждают данные, полученные методом ИК-спектроскопии. Так, ИК-спектр (рисунок 3.5) твердого продукта **1** содержит полосы поглощения при 1152, 1103, 1075, 1030 и 860 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$ соответственно.

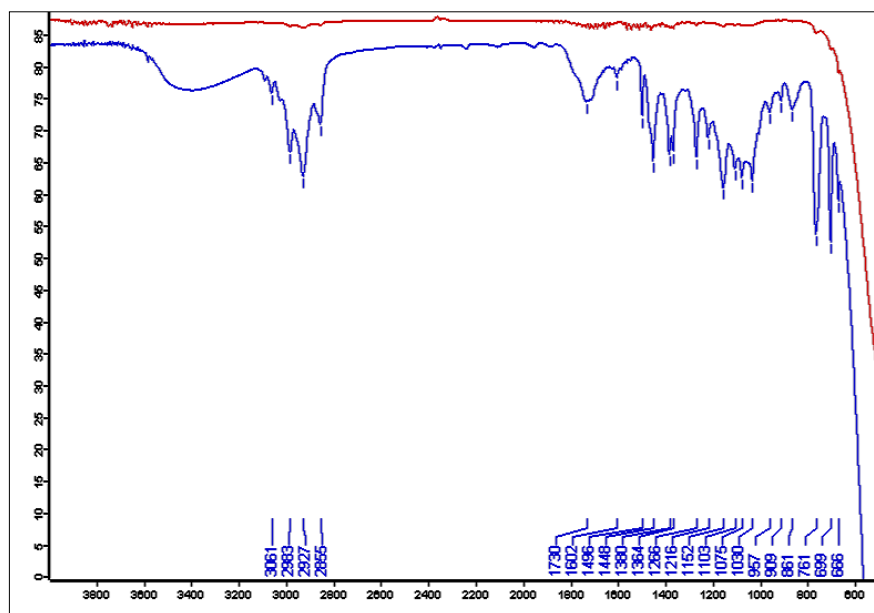


Рисунок 3.5 – ИК-спектр продукта **1**, снятый в пленке вещества на стекле NaCl.

В спектрах ЯМР ^1H продукта **1** (400.13 MHz, растворитель – CDCl_3 , 299.1 K) наблюдается расщепление протонных сигналов метильных групп (1.629 и 1.757 м.д.) (рисунок 3.6), что свидетельствует о неэквивалентности пространственного положения этих групп относительно бензольного кольца. Спектр ЯМР ^{13}C продукта **1** содержит сигналы при 83.71 и 84.38 м.д. ($\text{C}-(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$) (таблица 3.1), которые свидетельствуют о наличии пероксидной группы, связанной с каркасом фуллерена C_{60} . Кроме того, сигналы 83.71 и 84.38 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C **1** близки к сигналам при 84.46 и 84.96 м.д. в спектре 1,4-изомера пероксида $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_4$, полученного в работе [52] при каталитическом разложении гидропероксида $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ в присутствии C_{60} . Учитывая, что сигналы $\text{sp}^3\text{-C}$ атомов в ЯМР-спектрах 1,2-изомеров пероксидов фуллерена $1,2\text{-C}_{60}(\text{OOBu}^t)_2$ регистрируются в более слабом поле (92.21 м.д.), нами сделан вывод, что образующийся в нашей системе биспероксид $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ является 1,4-изомером.

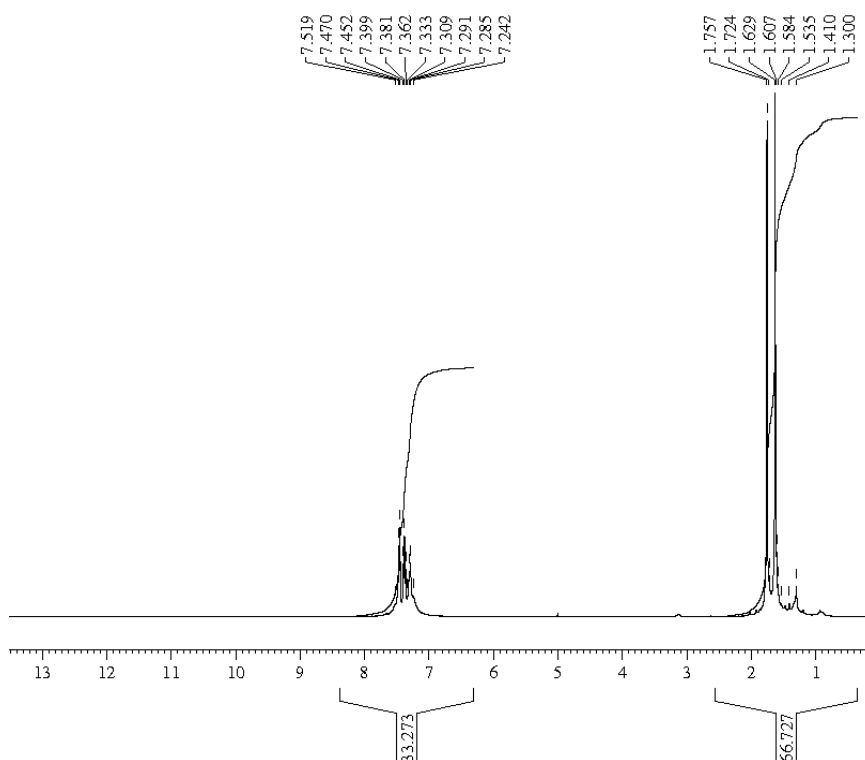


Рисунок 3.6 – Спектр ЯМР ^1H продукта **1**, полученного после 2 часов окисления кумола в присутствии фуллерена C_{60} . $[\text{Кумол}] = 4.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{АИБН}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{C}_{60}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 343 \text{ K}$.

Таблица 3.1 – Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C продукта **1**.

| Группа | δ , м.д. |
|--------------------------------------|--|
| 2C | 149.41, 149.04, 148.19, 147.34, 147.03, 146.82, 146.34, 145.55, 144.68, 143.59, 142.44 |
| Ph | 128.63, 125.95, 125.83, 125.63, 125.42, 124.41 |
| 2C, sp^3 | 84.38 |
| 2C-(CH_3) ₂ Ph | 83.71 |
| 2 CH_3 | 27.03, 26.86, 26.18, 25.15 |

Теоретические расчеты⁶ энтальпий образования возможных изомерных структур биспероксида $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$, приведенные на рисунке 3.7, подтверждают, что наиболее термодинамически стабильным продуктом является 1,4-изомер [135].

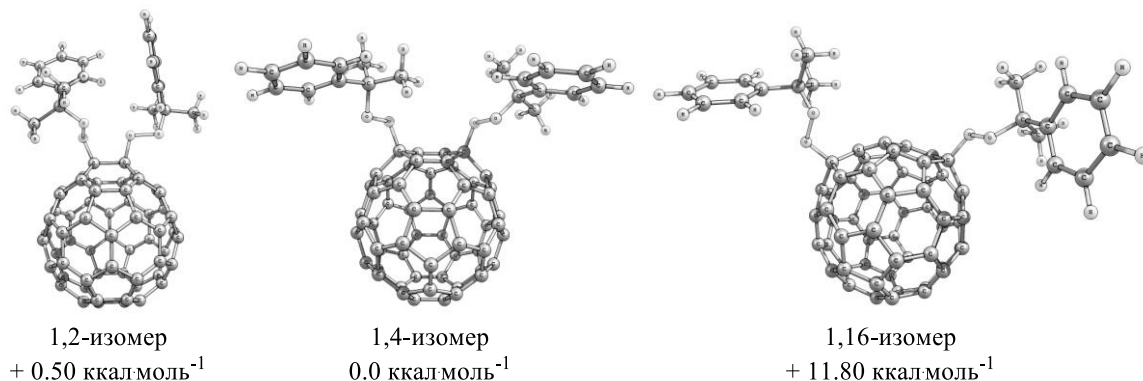


Рисунок 3.7 – Строение возможных изомеров $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$.

Важно отметить, что полученные масс-спектры MALDI TOF не содержат пиков алкилфуллеренов $C_{60}R_n$, которые могли образоваться за счет присоединения к фуллерену алкильных радикалов (реакция 8, схема 3.1). Производные фуллерена $C_{60}R_n$, в отличие от пероксидов фуллерена, не разлагаются при лазерной ионизации, что было установлено нами следующим образом. Известно, при термоллизе АИБН в присутствии фуллерена C_{60} в бензоле, не содержащем кислород, образуются 1,2- и 1,4-аддукты C_{60} с 2-циано-2-пропильными группами [136]. С целью моделирования мы повторили этот эксперимент и записали масс-спектры MALDI TOF продуктов этой реакции.

Масс-спектр (рисунок 3.8) содержит пики с m/z 721, 789 и 858, соответствующие молекулярным ионам фуллерена C_{60} и алкилфуллеренов $HC_{60}C(CH_3)_2(CN)$, $C_{60}(C(CH_3)_2(CN))_2$ соответственно. Полученные данные подтверждают, что алкилфуллерены устойчивы в условиях лазерной ионизации. Таким образом, в условиях жидкофазного окисления углеводородов, то есть когда

⁶ Автор работы выражает благодарность д.х.н., доценту Сабирову Денису Шамилевичу за помощь и полезные консультации при проведении квантово-химических расчетов.

в системе достигается высокая стационарная концентрация кислорода, алкильные радикалы не присоединяются к фуллерену.

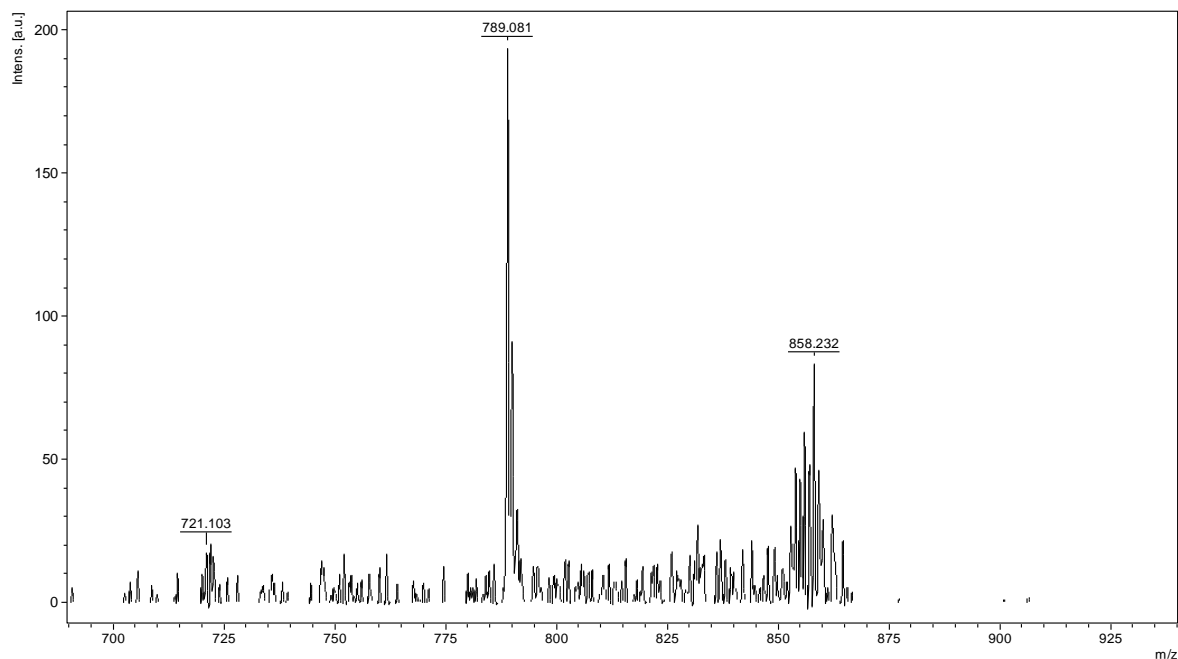


Рисунок 3.8 – Масс-спектр MALDI TOF раствора, полученного при термическом ($T = 343$ К) разложении АИБН ($2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) в бензоле в присутствии фуллерена C_{60} ($2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$).

Продукты реакции с $t_{уд} = 5.7$ и 13.3 мин выделить из реакционного раствора не удалось. Однако мы можем предположить, что пик с $t_{уд} = 13.3$ мин на ВЭЖХ-хроматограмме соответствует диэпоксиду фуллерена $C_{60}O_2$, а с $t_{уд} = 5.7$ мин – 1,2-изомеру $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ или пероксиду фуллерена с отличным от $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ количеством пероксидных групп.

Образование эпоксидов $C_{60}O$ и $C_{60}O_2$ при окислении кумола в присутствии фуллерена, по аналогии с работой [52], можно объяснить разложением пероксидных интермедиатов **A** и **B** в результате гомолитического разрыва связи O-O и последовательного отщепления кумилалкоксильного радикала $Ph(CH_3)_2CO^{\bullet}$ (схема 3.2).

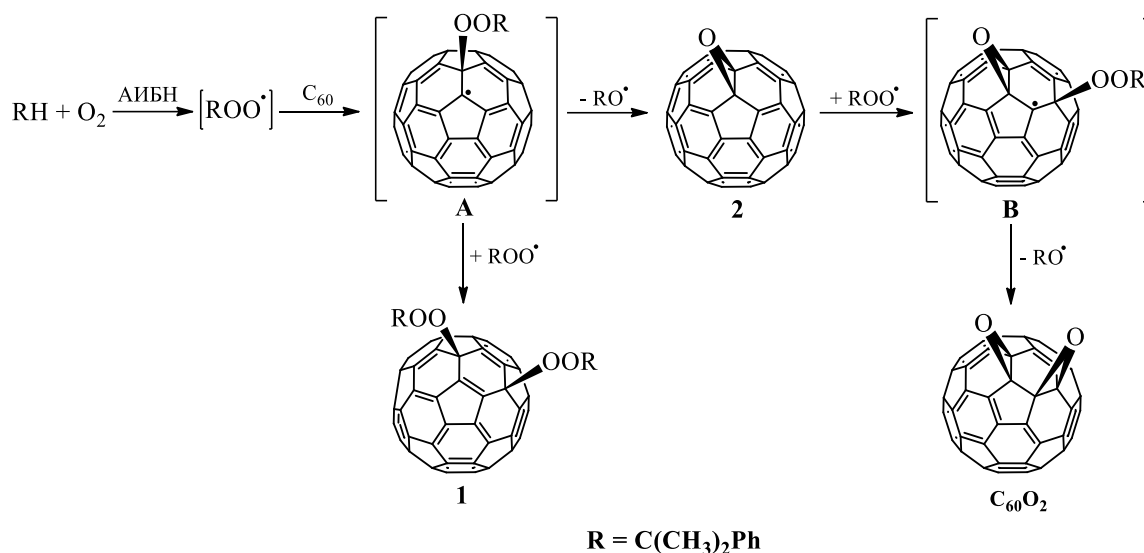


Схема 3.2 – Предполагаемый механизм образования эпоксидов $C_{60}O$ и $C_{60}O_2$ при окислении кумола в присутствии фуллерена.

Таким образом, на примере изучения состава продуктов присоединения к фуллерену C_{60} радикальных интермедиатов инициированного окисления кумола показано, что ингибирование фуллереном процессов окисления углеводородов обусловлено присоединением к углеродному каркасу C_{60} пероксильных радикалов $ROO\cdot$. Кроме того, на основании результатов масс-спектрометрического анализа сделан вывод о том, что при жидкофазном окислении углеводородов, в условиях, когда концентрация растворенного кислорода высока ($\geq 10^{-3}$ моль·л⁻¹), вероятность присоединения алкильных радикалов $R\cdot$ к каркасу фуллерена незначительна. Это связано с расходом $R\cdot$ в реакции с кислородом и образованием $ROO\cdot$ радикалов.

Таким образом, к настоящему времени получены и надежно идентифицированы лишь пероксиды фуллерена, образованные за счет присоединения к фуллереновому каркасу третичных пероксильных радикалов $Bu^tOO\cdot$ [51, 52] и $PhC(Me)_2OO\cdot$. Данный факт можно объяснить более низкой константой скорости рекомбинации этих радикалов $k_6 = 0.5 \cdot 10^4$ и $1.5 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно [109]. Благодаря этому в реакционной системе устанавливается достаточно большая стационарная концентрация третичных радикалов $ROO\cdot$ по сравнению с первичными или вторичными радикалами $ROO\cdot$,

для которых согласно [109] величина $k_6 \geq 1 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹. В результате вероятность присоединения третичных радикалов ROO• к фуллерену значительно выше, и видимо, этот фактор становится ключевым для успешного синтеза пероксидов фуллерена.

3.1.2. Кинетические закономерности жидкофазного окисления кумола и этилбензола в присутствии фуллеренов C₆₀ и C₇₀

Одной из особенностей радикально-цепного окислительного процесса является возможность его резкого замедления путем введения небольших количеств ингибитора. Введение в реакционный раствор добавок фуллерена C₆₀ также приводит к уменьшению количества поглощенного кислорода (ΔV_{O_2}) (рисунок 3.9) и к снижению начальной скорости поглощения кислорода при окислении кумола (W) (рисунок 3.10).

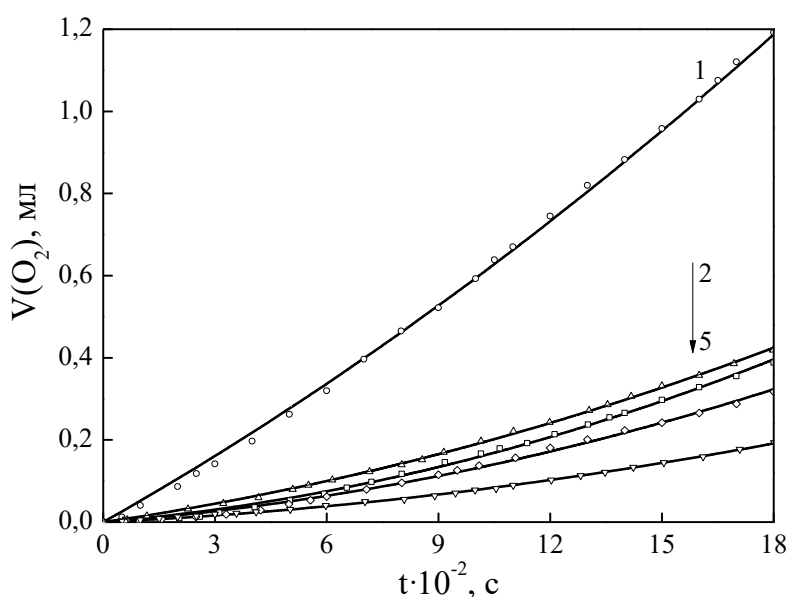


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые поглощения O₂ при ингибировании фуллереном C₆₀ окисления кумола: 1 – 0; 2 – 1·10⁻⁴; 3 – 2·10⁻⁴; 4 – 3·10⁻⁴; 5 – 4·10⁻⁴ моль·л⁻¹, $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $T = 343$ К.

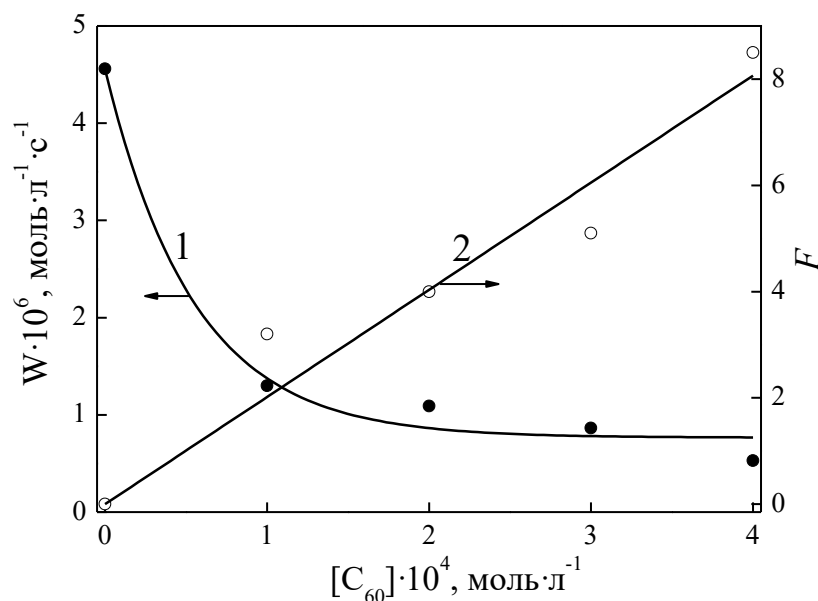


Рисунок 3.10 – Зависимости скорости поглощения O_2 при окислении кумола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации фуллерена C_{60} . $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л · моль⁻¹ · с⁻¹, $T = 343$ К.

В присутствии ингибитора обрыв цепей в окисляющемся углеводороде обычно идет по двум каналам [104]: по реакции с ингибитором (реакция 7', схема 3.1) и по реакции (реакция 6, схема 1.10). Поэтому, в условиях квазистационарности, отношения скоростей обрыва цепей можно описать выражением (3.2):

$$F = \frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} \quad (3.2),$$

где F – параметр ингибирования, W_0 и W – начальные скорости поглощения O_2 в отсутствие и в присутствии InH соответственно.

Такой подход позволяет сравнивать ингибиторы по эффективности их действия. В общем случае функцию F можно выразить в виде уравнения 3.3:

$$F = \alpha [RH]^{n_{RH}} [O_2]^{n_{O_2}} [InH]^{n_{In}} [ROOH]^{n_{ROOH}} W_i^{n_i} \quad (3.3),$$

где W_i – скорость иницирования, а показатели степеней и выражение для α зависят от механизма ингибирующего действия.

Если радикалы ингибитора не участвуют в продолжение цепи, т.е. с увеличением $[InH]_0$ длина цепи ν (отношение W/W_i) стремится к 0 и скорость

окисления $W \rightarrow W_\infty = W_i$, то такой обрыв цепей носит линейный характер. Из рисунка 3.10 видно, что при увеличении $[C_{60}]_0$ скорость окисления $W \rightarrow W_i$ ($v \rightarrow 0$ также имеет место). Следовательно, при ингибировании фуллереном C_{60} преобладает линейный обрыв цепи. При таком механизме ингибирования показатели степени при $[InH]$ и W_i равны $n_{InH} = 1$ и $n_i = -\frac{1}{2}$ соответственно. Кроме того, как было показано выше, в результате ингибированного окисления кумола в присутствии фуллерена C_{60} образуется биспероксид фуллерена $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$, то есть в обрыве участвуют только пероксильные радикалы, следовательно, параметр ингибирования F также не зависит от $[O_2]$, т.е. $n_{O_2} = 0$. В присутствии инициатора распад гидропероксида не играет заметной роли, поэтому $n_{ROOH} = 0$. Подставив соответствующие величины показателей степеней и значение α , равной $fk_7(2k_6)^{0.5}$ при цепном ингибированном окислении углеводородов с линейным обрывом цепи, в уравнение 3.3 и используя выражение 3.2, получим уравнение (3.4):

$$F = \frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{fk_7[InH]}{\sqrt{2k_6W_i}} \quad (3.4),$$

где $[InH]$ – концентрация ингибитора ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), f – стехиометрический коэффициент ингибитора, k_7 – константа скорости реакции пероксильных радикалов с ингибитором.

В результате обработки экспериментальных данных по влиянию C_{60} на начальную скорость поглощения O_2 в координатах уравнения 3.4 получена линейная зависимость (коэффициент корреляции $R = 0.97$) параметра ингибирования (F) от концентрации C_{60} . Из тангенса угла наклона этой прямой определено значение $fk_7(2k_6W_i)^{-0.5}$. Подставлением в уравнение 3.4 известную [109] для кумилпероксильных радикалов величину k_6 (таблица 3.2), получено значение эффективной константы скорости ингибирования фуллереном C_{60} окисления кумола $fk_7 = (1.3 \pm 0.2) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для сравнения в аналогичных условиях определена величина $fk_7 = (4.2 \pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ингибирования окисления

кумола эффективным и классическим ингибитором – ионолом (по данным [80]) $fk_7 = (4.4 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 3.2 – Эффективные константы скорости ингибирования fk_7 процесса окисления кумола и этилбензола фуллеренами C_{60} и C_{70} .

| Ингибитор \ Субстрат | Кумол | | Этилбензол | |
|----------------------|--|---|--|---|
| | $k_6, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [109] | $fk_7 \cdot 10^{-3},$ $\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | $k_6, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [109] | $fk_7 \cdot 10^{-3},$ $\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ |
| C_{60} | $1.5 \cdot 10^4$ | 1.3 ± 0.2 | $1 \cdot 10^7$ (343 К) | 2.0 ± 0.3 |
| C_{70} | (343 К) | 5.6 ± 0.2 | | 10.8 ± 0.2 |

С целью изучения влияния природы пероксильных радикалов на реакционную способность по отношению к фуллеренам было изучено влияние C_{60} на процесс окисления ЭБ [137], длина цепи окисления которого значительно меньше, чем для кумола. Введение C_{60} в раствор при окислении ЭБ также вызывает заметное снижение скорости окисления (рисунки 3.11, 3.12).

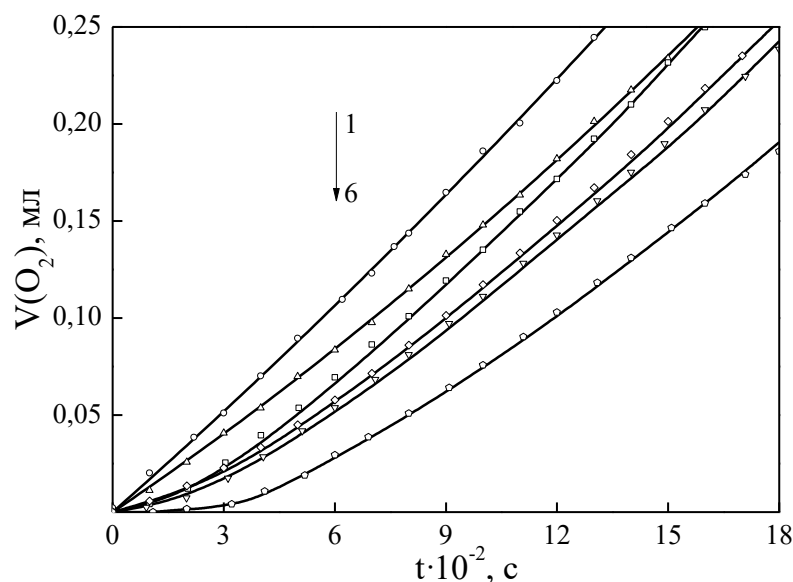


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые поглощения O_2 при ингибировании фуллереном C_{60} (моль \cdot л $^{-1}$) окисления этилбензола: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-4}$; 3 – $2 \cdot 10^{-4}$; 4 – $4 \cdot 10^{-4}$; 5 – $7 \cdot 10^{-4}$; 6 – $1 \cdot 10^{-3}$, $W_i = 9 \cdot 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 343 \text{ К}$.

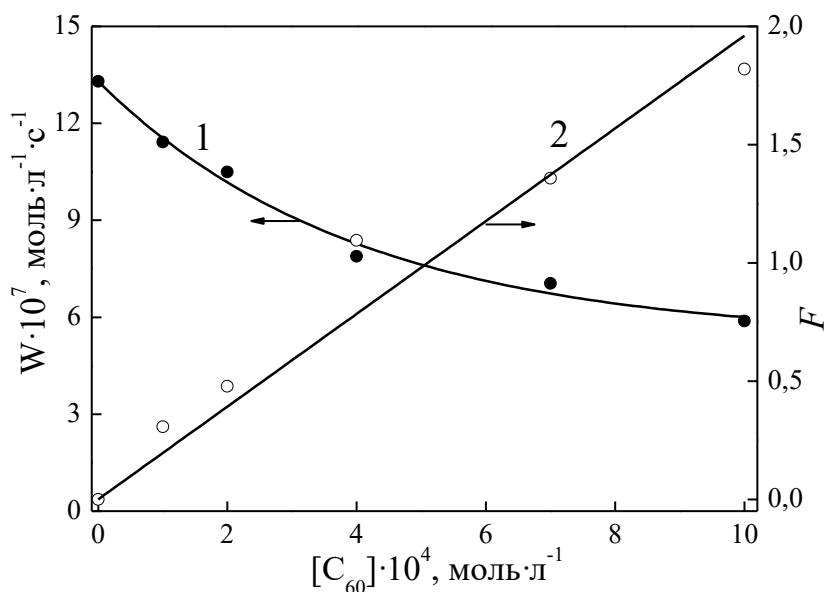


Рисунок 3.12 – Зависимости скорости поглощения O_2 при окислении этилбензола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации фуллерена C_{60} . $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К.

Величина $fk_7 = (2.0 \pm 0.3) \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, определенная в модельной реакции окисления ЭБ в присутствии фуллерена C_{60} , не сильно отличается от $fk_7 = (1.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, полученной в реакции окисления кумола в присутствии C_{60} . Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакционная способность фуллерена C_{60} мало зависит от природы алкильного фрагмента пероксильного радикала. Этот вывод согласуется с результатами квантово-химических расчетов [138], где рассчитанная константа скорости присоединения простейшего пероксильного радикала $MeOO\cdot$ к C_{60} составила $3.9 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

Введение фуллерена C_{70} при окислении кумола или ЭБ также приводит к уменьшению количества поглощенного кислорода (ΔV_{O_2}) (рисунки 3.13, 3.15) и к снижению начальной скорости окисления углеводородов (W) (рисунки 3.14, 3.16). В координатах уравнения 3.4 получены линейные зависимости ($R \geq 0.99$) параметра ингибирования F от концентрации C_{70} , из тангенса угла наклона которых определены эффективные константы скорости ингибирования fk_7 (таблица 3.2).

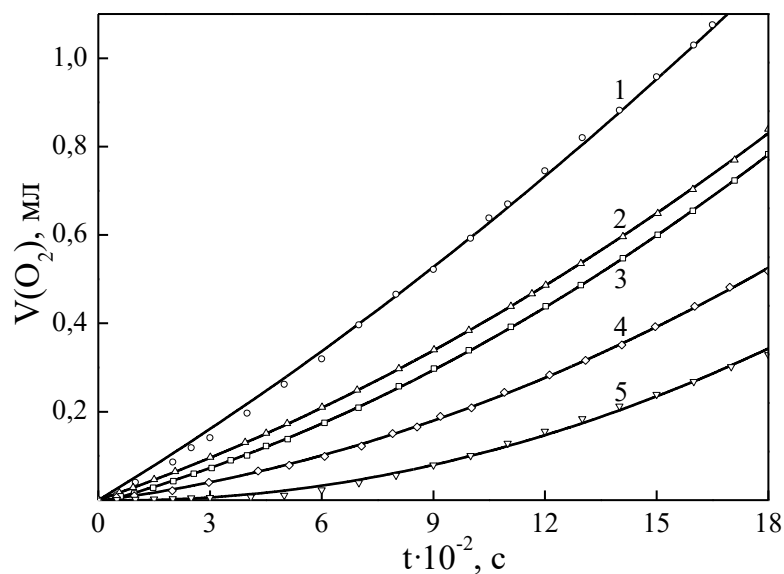


Рисунок 3.13 – Кинетические кривые поглощения O_2 при ингибировании фуллереном C_{70} (моль·л $^{-1}$) окисления кумола: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $3 \cdot 10^{-5}$; 4 – $7 \cdot 10^{-5}$; 5 – $2 \cdot 10^{-4}$, $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К.

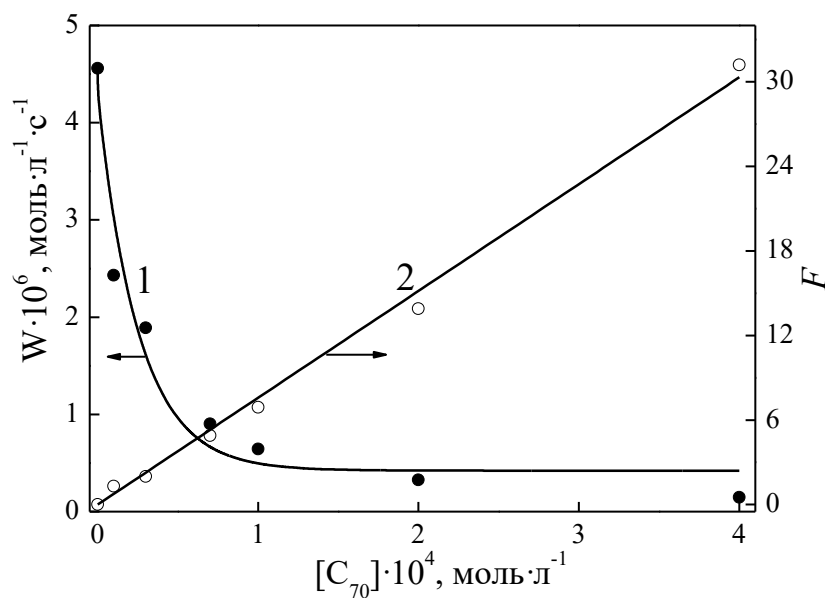


Рисунок 3.14 – Зависимости начальной скорости поглощения O_2 окисления кумола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации фуллерена C_{70} . $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К.

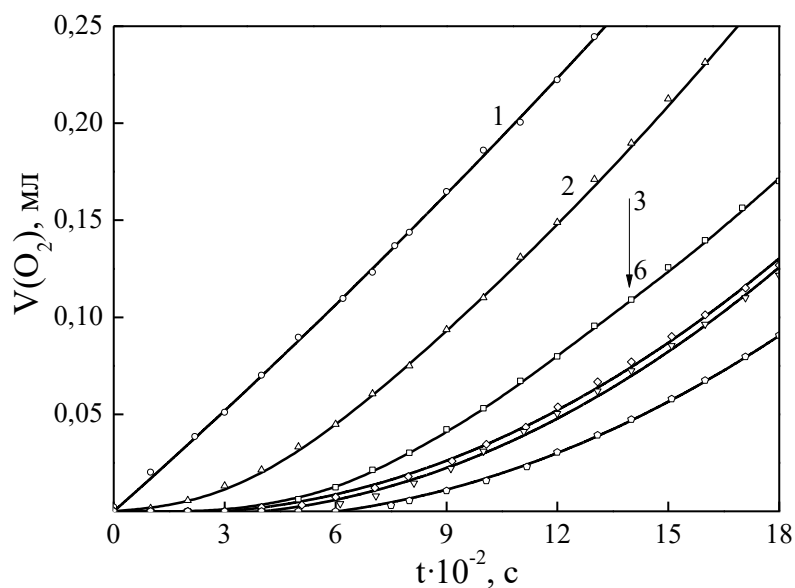


Рисунок 3.15 – Кинетические кривые поглощения O_2 при ингибировании фуллереном C_{70} (моль·л $^{-1}$) окисления этилбензола: 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1 \cdot 10^{-4}$; 4 – $2 \cdot 10^{-4}$; 5 – $3 \cdot 10^{-4}$; 6 – $5 \cdot 10^{-4}$; 7 – $1 \cdot 10^{-3}$, $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К.

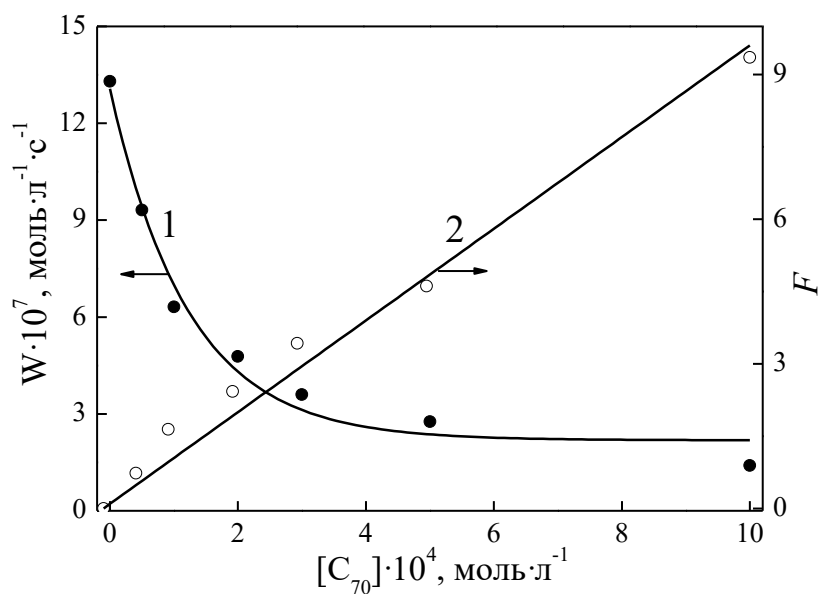


Рисунок 3.16 – Зависимости начальной скорости поглощения O_2 окисления этилбензола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации фуллерена C_{70} . $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К.

В таблице 3.2 приведены рассчитанные по уравнению 3.4 значения fk_7 для фуллерена C_{70} . Кроме того, в таблице 3.2 также приведены значения fk_7 , полученные при ингибировании РН фуллереном C_{60} .

Корректность применения уравнения 3.4 подтверждает сохранение цепного режима окисления кумола и ЭБ, о чем свидетельствует величина длины цепи окисления в исследуемой области концентраций фуллеренов $\nu \geq 1$ [104]. Из сравнения значений fk_7 , полученных для различных фуллеренов, следует, что C_{70} является более эффективным ингибитором окисления кумола и ЭБ, чем C_{60} . Полученные результаты согласуются с известными данными о большей реакционной способности C_{70} по отношению к озону [138], карбанионам бис(диалкоксифосфорил)бромметана [139]. Использование нами для сравнения таких разных химических реагентов обусловлено тем, что известные данные, которые могут быть использованы при сравнении реакционной способности фуллеренов C_{60} и C_{70} очень скудны.

Помимо fk_7 важной количественной мерой ингибирующей активности является индукционный период окисления. Зная величину индукционного периода можно легко определить стехиометрический коэффициент ингибирования f – количество радикалов, гибнущих на одной молекуле ингибитора. Однако на кинетических кривых поглощения кислорода при иницированном окислении кумола (рисунок 3.9, 3.13) и ЭБ (рисунок 3.11, 3.15) в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} периоды индукции не наблюдаются. Поэтому для определения стехиометрического коэффициента ингибирования f был использован альтернативный метод [127], основанный на преобразовании кинетических кривых поглощения кислорода в координатах $\Delta[O_2]^{-1}$ от $[InH]W_i^{-1}(t-t')^{-1}$, где t' – время достижения заданной глубины окисления $\Delta[O_2]$ в опыте без добавления InH. В результате преобразования экспериментальных данных в координатах обратных величин $\Delta[O_2]^{-1}-[InH]W_i^{-1}(t-t')^{-1}$ на начальных участках кинетических кривых получены линейные анаморфозы, из угла наклона которых найдена эффективность ингибирования a (уравнение 2.3), а из отрезка, отсекаемого прямой на ось абсцисс – значение f^{-1} . Подставляя известные данные

в уравнение 2.3 вычислены эффективные константы скорости ингибирования fk_7 . Средние значения величин fk_7 и f приведены в таблице 3.3.

Как видно из таблицы 3.3 эффективные константы скорости ингибирования fk_7 , полученные с использованием уравнений 3.4 и 2.3, очень близки. Стехиометрический коэффициент ингибирования для фуллерена C_{60} равен $f = 1.1$, т.е. одна молекула C_{60} , в среднем, присоединяет один пероксильный радикал $ROO\cdot$.

Таблица 3.3 – Эффективные константы скорости ингибирования fk_7 и стехиометрические коэффициенты ингибирования f , полученные при окислении кумола в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} согласно уравнениям 1-3.

| Ингибитор | Уравнение 3.4 | Уравнение 2.3 | | Уравнение 3.6 | |
|-----------|---|---|-----|--|-----|
| | $fk_7, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ | $fk_7, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ | f | $k_7, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ | f |
| C_{60} | $(1.3\pm 0.2)\cdot 10^3$ | $(1.8\pm 0.2)\cdot 10^3$ | 1.1 | $(1.1\pm 0.1)\cdot 10^3$ | 1.1 |
| C_{70} | $(5.6\pm 0.2)\cdot 10^3$ | $(5.9\pm 0.2)\cdot 10^3$ | 3.2 | $(1.1\pm 0.1)\cdot 10^3$ | 5.1 |

Принимая во внимание результаты волуметрического метода – $f_{эксн} = 1.1$ при измерении на начальном этапе ($t \leq 20$ мин) окисления кумола, и спектрального анализа продуктов глубокого (120 мин) окисления кумола в присутствии фуллерена C_{60} , а именно образование биспероксида $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ (т.е. $f = 2$), можно сделать вывод, что фуллерен C_{60} принимает участие как на начальных, так и на глубоких стадиях окисления углеводородов.

Для дополнительной оценки эффективности ингибирования и стехиометрического коэффициента ингибирования f были изучены закономерности окисления кумола в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} методом хемилюминесценции (ХЛ).

3.1.3. Исследование ингибированного окисления кумола в присутствии фуллеренов C₆₀ и C₇₀ методом хемилюминесценции

Основы хемилюминесцентного метода исследования ингибиторов окисления были заложены и развиты, начиная от 60-х годов прошлого столетия и до настоящего времени в Институте химической физики АН СССР под руководством проф. Р. Ф. Васильева. Проф. Васильевым Р. Ф. и его учениками показана высокая эффективность применения хемилюминесцентного метода для изучения механизмов и кинетических закономерностей жидкофазного окисления углеводородов, определения концентраций ингибиторов, измерения элементарных констант скоростей инициирования, ингибирования и т.д.

В настоящее время наиболее изученными являются закономерности ХЛ при окислении кумола, этилбензола и дифенилметана [121, 123, 140-142]. В этой связи, хемилюминесцентные реакции окисления указанных углеводородов являются модельными. Кумол является удобным субстратом для изучения антирадикальной активности даже слабых ингибиторов, поэтому закономерности ингибирования в присутствии фуллеренов C₆₀ и C₇₀ методом ХЛ также изучена на примере химически инициированного окисления кумола.

Нагревание раствора кумола (4.3 моль·л⁻¹) в бензоле до 343 К с одновременным барботированием кислорода не сопровождается свечением. Однако при добавлении в реакционный раствор инициатора окисления АИБН возникает низкоинтенсивная ХЛ (далее ХЛ-1). Кинетическая кривая ХЛ-1 характеризуется пологим максимумом с последующим медленно затухающим свечением. Низкая интенсивность ХЛ-1 не позволяет измерить её спектр (*даже с применением метода граничных светофильтров*), необходимый для интерпретации эмиттера ХЛ-1. В литературе этот спектр нами также не найден. В этой связи возникает закономерный вопрос о природе эмиттера ХЛ при окислении кумола?

Согласно известным литературным данным [142] механизм обрыва радикальных цепей при окислении углеводородов с третичной С–Н связью

(кумол), как и закономерности ХЛ, возникающей в этих системах, нельзя объяснить известным механизмом Рассела [113], роль которого является определяющей при генерации эмиттеров ХЛ вследствие рекомбинации первичных и вторичных пероксильных радикалов (схема 3.3).

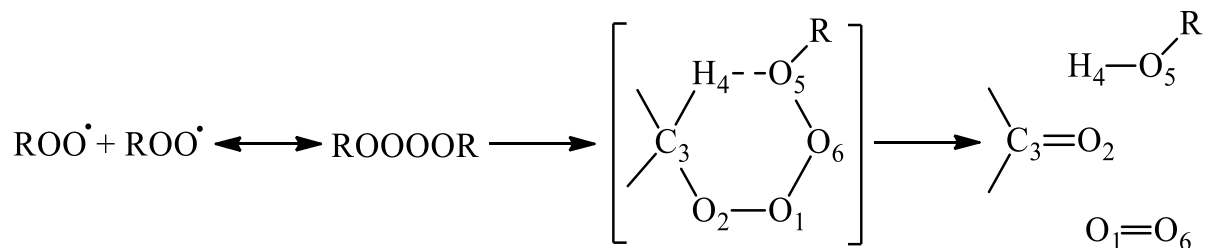


Схема 3.3 – Предполагаемый механизм реакции рекомбинации пероксильных радикалов (механизм Рассела) [113].

На основании результатов экспериментальных и теоретических исследований по влиянию различных факторов на ХЛ при окислении кумола сделан вывод [142], что ключевой стадией процесса окисления кумола, приводящей к генерации эмиттеров ХЛ-1, является образование сложного тетроксидов PhCH(CH₃)CH₂OOOOC(CH₃)₂Ph – продукта рекомбинации третичного PhC(CH₃)₂OO· и первичного PhCH(CH₃)CH₂OO· пероксильных радикалов (схема 3.4).

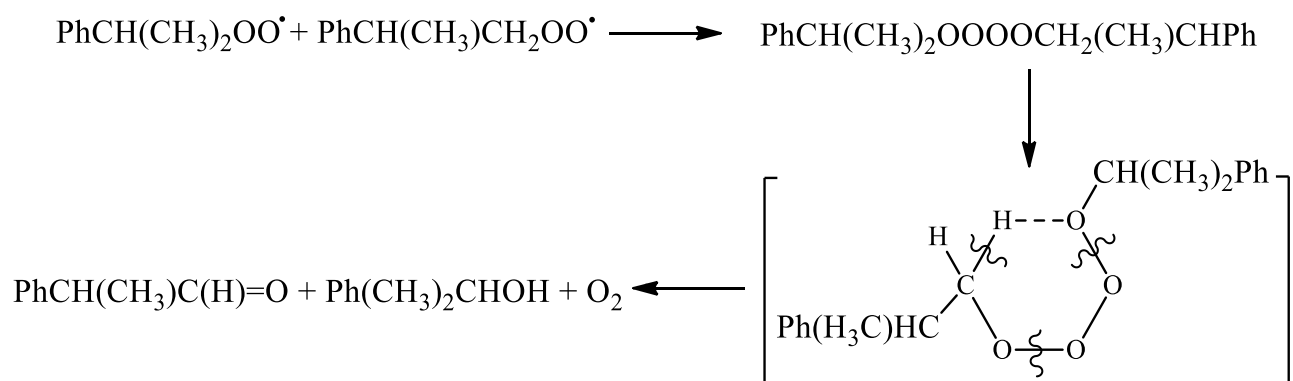


Схема 3.4 – Предполагаемый механизм реакции рекомбинации кумилпероксильных радикалов, приводящей к генерации эмиттеров ХЛ-1 [142].

Разложение этого асимметричного тетроксидов характеризуется высокой экзотермичностью процесса (~90 ккал·моль⁻¹), по энергии сопоставимой с энергией возбужденных состояний альдегидов и кетонов – эмиттеров ХЛ при

окислении углеводородов, и приводит к образованию 2-фенилпропанового альдегида, небольшая часть которого образуется в электронно-возбужденном состоянии. Первичный пероксильный радикал $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$, в свою очередь, образуется путем отрыва радикалами атома водорода от метильной группы кумола с последующей реакцией присоединения кислорода к алкильному радикалу.



Таким образом, согласно [142] наиболее вероятным эмиттером ХЛ-1 при окислении кумола является триплетно-возбужденный 2-фенилпропановый альдегид.

С целью усиления интенсивности ХЛ-1 были проведены эксперименты с добавкой хорошо флуоресцирующего 9,10-дибромантрацена (ДБА), значительно усиливающего интенсивность ХЛ при окислении различных РН, в том числе кумола [143]. Действительно, добавка ДБА приводит к многократному усилению свечения до максимальной интенсивности свечения $I_{\text{max}} = 1.4 \cdot 10^6$ и $6.6 \cdot 10^7$ фотон \cdot с $^{-1}$ \cdot мл $^{-1}$ при 296 и 343 К соответственно. Кинетические зависимости ХЛ-1 и усиленной с применением ДБА ХЛ (далее ХЛ-2) практически симбатны, что свидетельствует о физической природе усиления ХЛ, а именно, за счет переноса энергии с триплетного состояния эмиттера ХЛ-1 – 2-фенилпропанового альдегида – на синглетно-возбужденное состояние ДБА ($^1\text{ДБА}^*$). Этот вывод подтверждается совпадением спектра ХЛ-2 (рисунок 3.17), содержащей широкий максимум при 430 ± 20 нм, и спектра ФЛ ДБА ($\lambda_{\text{max}} = 419, 434, 461, 491$ нм) в реакционном растворе. Измеренные времена жизни $^1\text{ДБА}^*$ (рисунок 3.18), измеренные до ($\tau = 2.5 \pm 0.1$ нс) и после ($\tau = 2.4 \pm 0.1$ нс) взаимодействия в окисляющейся системе, также близки. Эти эксперименты доказывают, что ДБА не участвует в химических процессах инициированного окисления кумола. На этом основании выбор модельной хемилюминесцентной системы «Кумол-АИБН- O_2 -ДБА- C_6H_6 » можно считать обоснованным.

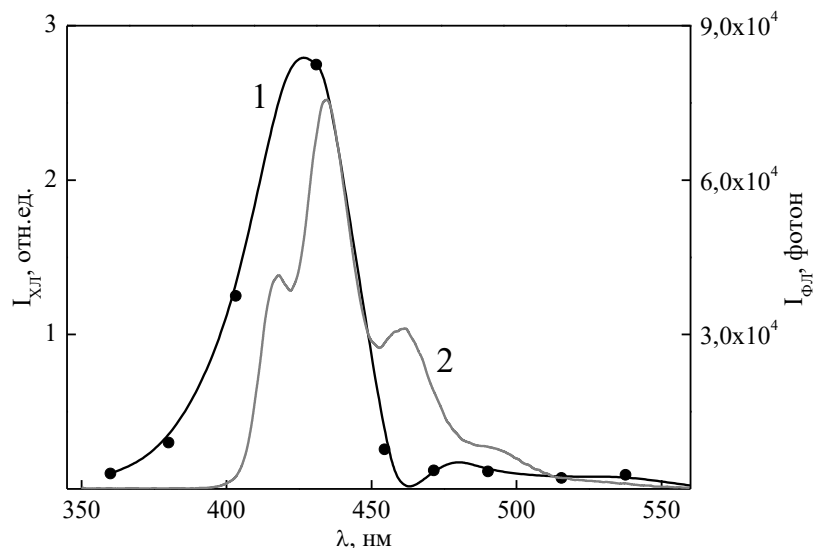


Рисунок 3.17 – Спектры ХЛ (1) и ФЛ (2) в системе «Кумол-ДБА-АИБН-С₆Н₆-О₂». [Кумол]₀ = 4.3 моль·л⁻¹; [АИБН] = [ДБА] = 2·10⁻³ моль·л⁻¹; V = 5 мл; λ_{возб} = 330 нм, T = 343 К.

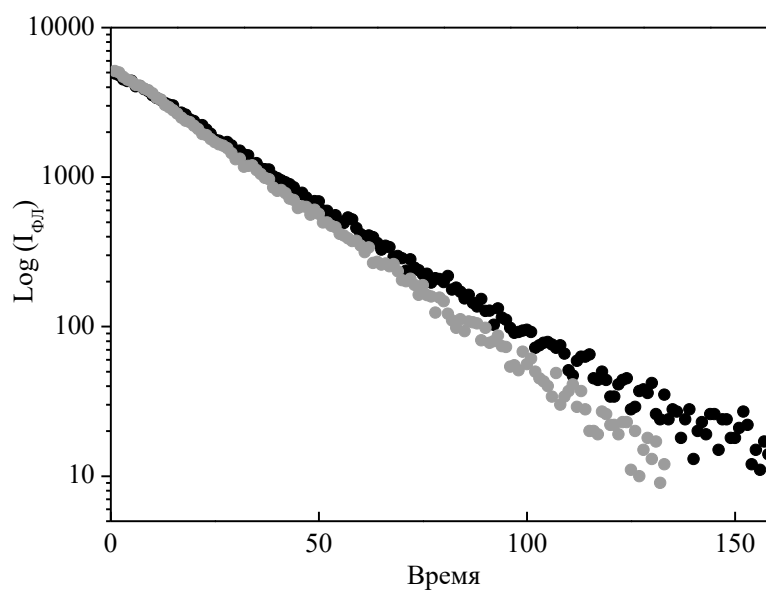


Рисунок 3.18 – Время жизни ¹ДБА*, измеренные до (черные точки) и после (серые точки) взаимодействия (2 ч) в системе «Кумол-ДБА-АИБН-бензол-О₂».

В момент добавления раствора С₆₀ (или С₇₀) при окислении кумола (в присутствии ДБА) наблюдается резкий спад интенсивности ХЛ-2 ($I_{ХЛ}$) [144], величина которого пропорциональна концентрации фуллерена (рисунок 3.19). После этого спада интенсивность ХЛ-2 растет до определённого уровня. Время

увеличения интенсивности ХЛ-2 обратно пропорционально концентрации фуллеренов. Аналогичные изменения кинетических кривых ХЛ, имеющих S-образную форму, наблюдаются при добавлении известных ингибиторов окисления – ионола и α -токоферола [145].

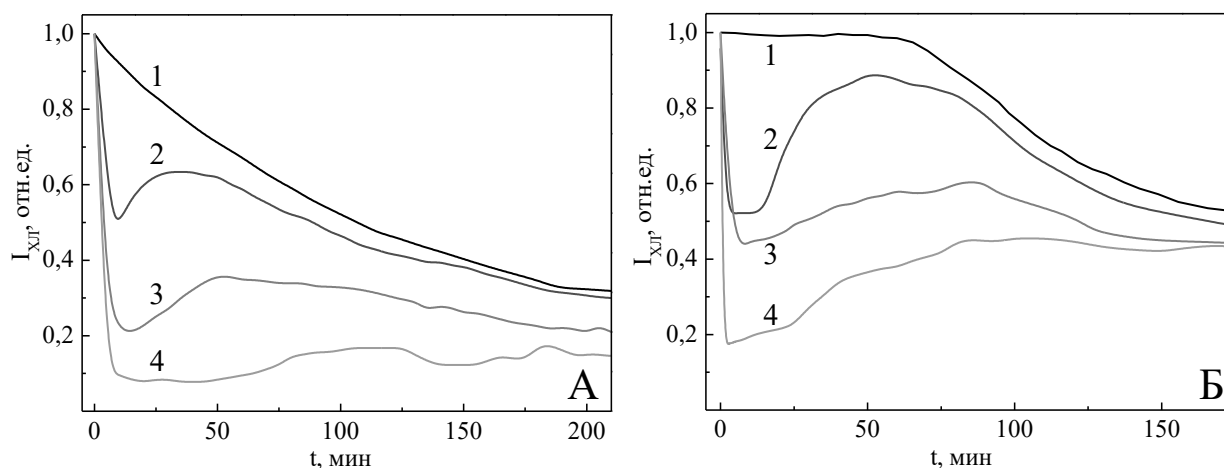


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые ХЛ-2 при инициированном АИБН окислении кумола ($4.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) кислородом в растворе бензола (5 мл) без и в присутствии добавок фуллеренов C_{60} (А) и C_{70} (Б). $[C_{60}]_0$: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $3 \cdot 10^{-5}$; 4 – $9 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. $[C_{70}]_0$ = 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $2 \cdot 10^{-5}$; 4 – $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. $W_i = 9 \cdot 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, ФЭУ-79, $T = 343 \text{ К}$.

Хорошо известно, что фуллерены C_{60} и C_{70} являются не только эффективными «ловушками радикалов», но и универсальными дезактиваторами электронно-возбужденных состояний соединений разной химической природы [146], в том числе кетонов [147]. Поэтому спад интенсивности ХЛ может быть обусловлен протеканием как химической реакцией (присоединение к каркасу C_{60} , C_{70} радикалов $ROO\cdot$), так и физическим процессом – безызлучательной дезактивацией триплетно-возбужденных состояний карбонильных соединений за счет переноса энергии на фуллерен. При «физическом» тушении после спада интенсивности ХЛ должен наблюдаться практически постоянный уровень свечения, поскольку в этом случае концентрация тушителя остаётся постоянной. Факт последующей регенерации интенсивности ХЛ ясно указывает на протекание химической реакции фуллеренов C_{60} и C_{70} с радикальными аддуктами. Об этом

также свидетельствует проведенное нами сопоставление измерений интенсивности свечения ХЛ-2 $(I/I_0)^{0.5}$ и начальной скорости окисления кумола W/W_0 , полученной по измерению поглощенного кислорода на волнометрической установке (раздел 3.2), в присутствии добавок фуллеренов C_{60} , C_{70} (рисунок 3.20). Как видно из рисунка 3.20 наблюдается хорошее согласие расположения экспериментальных точек в координатах уравнения 3.5. Таким образом, ослабление интенсивности ХЛ-2 при добавлении C_{60} и C_{70} вызвано протеканием химической реакции и кинетические кривые ХЛ-2 в присутствии фуллеренов количественно отражают кинетику их расходования в реакции с пероксильными радикалами.

$$\sqrt{I/I_0} = W/W_0 = \frac{[RO_2^*]}{[RO_2^*]_0} \quad (3.5),$$

где I и I_0 , W и W_0 – интенсивности ХЛ-2, скорости окисления кумола без и в присутствии ингибитора соответственно.

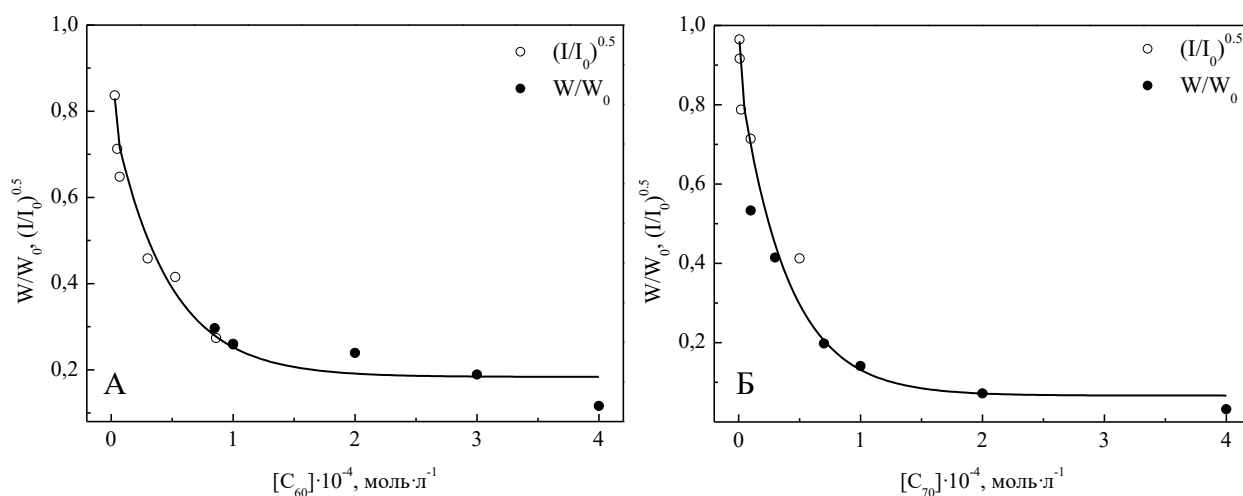


Рисунок 3.20 – Сопоставление скоростей окисления W/W_0 и интенсивностей ХЛ $(I/I_0)^{0.5}$ при ингибированном окислении кумола в присутствии фуллерена C_{60} (А) и C_{70} (Б).

В настоящее время существует несколько экспериментальных подходов с применением метода ХЛ для оценки эффективности ингибирования фуллеренами C_{60} и C_{70} путем измерения элементарных и/или эффективных констант скоростей ингибирования [145, 148, 149]. Одна из них определяется построением

зависимостей отношения интенсивностей ХЛ без и в присутствии ингибитора (I_0/I) от $[C_{60}]_0$ и $[C_{70}]_0$ в растворе. Если анаморфоза этой зависимости в координатах $(I_0/I)^{0.5} - [InH]$ является линейной, тогда можно утверждать, что уравнение 3.6 выполняется. При известной (или заданной) скорости инициирования W_i из тангенса угла наклона этой линейной анаморфозы можно найти отношение $k_7(k_6)^{-0.5}$, а затем величину k_7 .

$$\sqrt{I_0/I} = 1 + k_7/\sqrt{k_6 W_i} [InH] \quad (3.6),$$

где I_0 и I – интенсивность ХЛ без и в присутствии ингибитора, k_6 – константа скорости рекомбинации радикалов ROO^* , k_7 – константа скорости реакции пероксильных радикалов с ингибитором, $[InH]$ – концентрация InH (моль·л⁻¹).

В результате обработки экспериментальных данных по изучению влияния фуллеренов на кинетику ХЛ-2 (рисунок 3.21) в координатах уравнения 3.6 получены линейные зависимости $(I_0/I)^{0.5}$ от концентрации C_{60} и C_{70} , из тангенса угла наклона которых определены значения $k_7(k_6 W_i)^{-0.5}$, равные 30550 и 29200 для C_{60} и C_{70} соответственно. Подставляя в эти уравнения известные величины k_6 ($2k_6 = 3 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $T = 343$ К) и W_i ($9 \cdot 10^{-8}$ л·моль⁻¹·с⁻¹) получим значения констант скоростей ингибирования фуллеренами окисления кумола $k_7 = 1100$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и 1100 л·моль⁻¹·с⁻¹ для C_{60} и C_{70} соответственно (таблица 3.3).

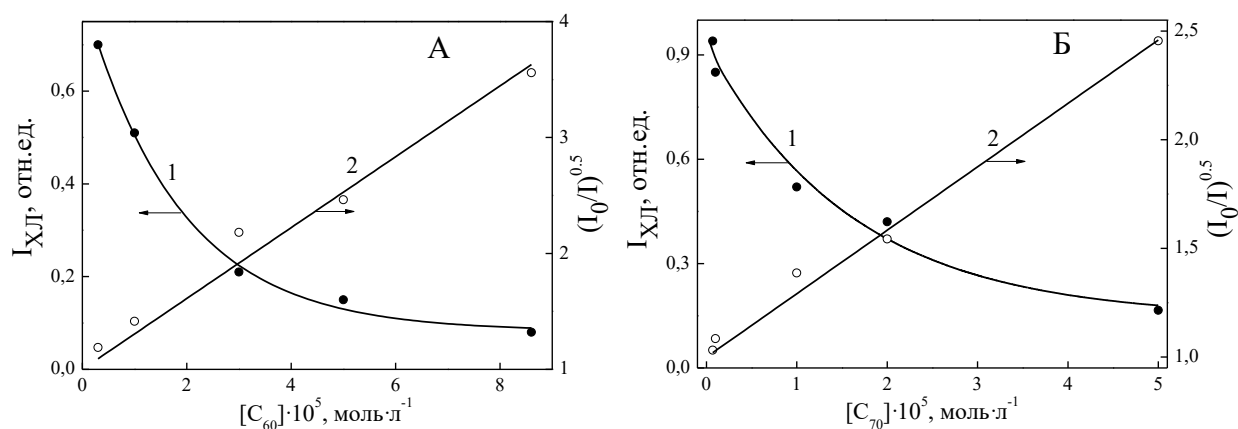


Рисунок 3.21 – Зависимость интенсивности ХЛ-2 от концентрации фуллеренов C_{60} (А) и C_{70} (Б) в координатах $I_{ХЛ} - [InH]$ и $(I_0/I)^{0.5} - [InH]$.

Как видно из таблицы 3.3 эффективные константы скорости ингибирования k_7 , измеренные методом ХЛ, для фуллеренов C_{60} и C_{70} равны. Однако стехиометрические коэффициенты ингибирования f (таблица 3.3), рассчитанные как отношение эффективных констант скорости ингибирования fk_7/k_7 , для двух фуллеренов, сильно отличаются и удовлетворительно согласуются со значениями f , оцененными по кинетическим кривым поглощения кислорода (таблица 3.3).

Важно отметить, что значения эффективных констант скоростей ингибирования k_7 , полученные при окислении кумола в присутствии фуллерена C_{60} в настоящей работе ($1.1 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹) и работе [71] ($3 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·с⁻¹) отличаются в 3.7 раз. Это различие можно объяснить разными условиями проведения кинетических измерений, в частности, неодинаковой температурой. В противоположность нашим исследованиям, проведенных при 343 К (инициатор – АИБН), антиоксидантная активность C_{60} в работе [71] протестирована при температуре 303 К (инициатор – 2,2'-азобис (2,4-диметилвалеронитрил).

Таким образом, количественная оценка ингибирующей активности C_{60} и C_{70} хемилюминесцентным методом подтверждает наш вывод о том, что фуллерен C_{70} является более эффективным ингибитором окисления углеводородов, чем фуллерен C_{60} . Аналогичная зависимость получена в работе [135], в которой методами квантовой химии определены теоретические константы скоростей реакции фуллеренов C_{60} ($k_7 = 14.5$ л·моль⁻¹·с⁻¹) и C_{70} ($k_7 = 17.7$ л·моль⁻¹·с⁻¹) с радикалами $Ph(CH_3)_2COO\cdot$.

3.2. Кинетические закономерности жидкофазного окисления кумола в присутствии циклопропановых аддуктов фуллерена C_{60}

Одними из самых эффективных и известных антиоксидантов являются природный (жирорастворимый) 6-ацетокси-2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман (α -токоферол) и его синтетический (водорастворимый) аналог – 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота (тролокс). В

предыдущей главе показано, что фуллерены и их производные также способны ингибировать свободно-радикальные процессы окисления. Присоединение к каркасу исходного фуллерена даже одного адденда может привести к заметному изменению реакционной способности фуллерена, в том числе по отношению к радикалам разной природы. В этой связи представляло определенный интерес исследовать влияние строения аддуктов фуллеренов на их реакционную способность по отношению к радикалам, генерирующимся при жидкофазном окислении углеводородов. На примере модельной реакции окисления кумола на антиоксидантную активность протестированы два аддукта фуллерена C_{60} , в которых углеродный каркас C_{60} ковалентно связан с молекулами тролокса или α -токоферола. Эти аддукты – [2Н-хромен-2''-ил]карбонилфуллероциклопропаны (далее **3** и **4**, соответственно) синтезированы в лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН (зав. лаб. – чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. У. М. Джемилев) в реакции циклоприсоединения диазосоединений к фуллерену C_{60} , катализируемой комплексом палладия (схема 3.5).

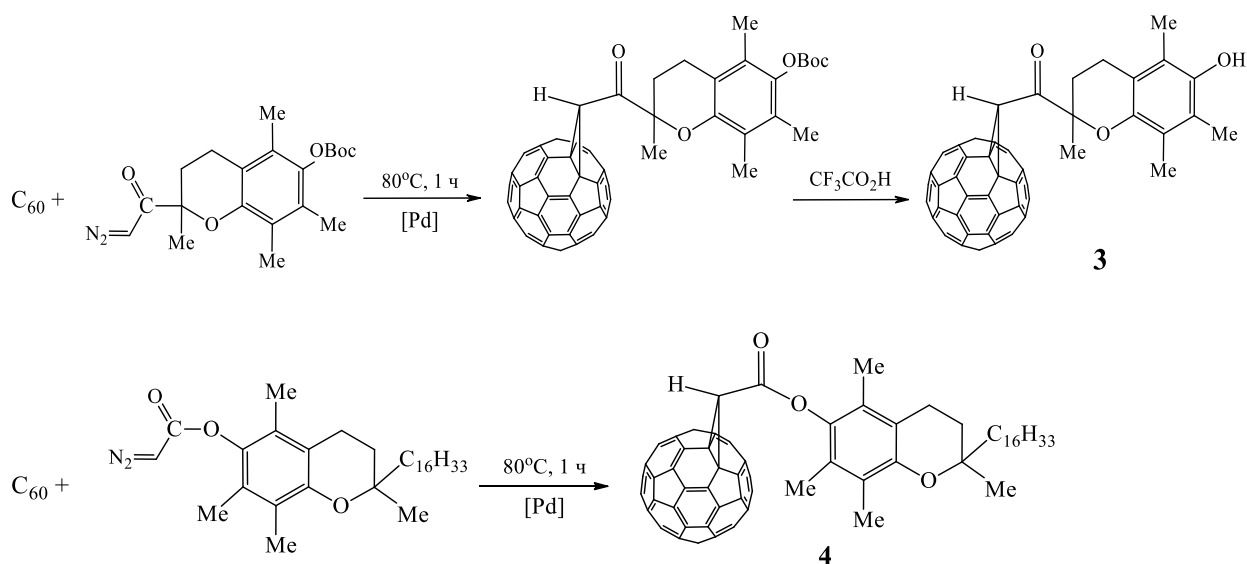


Схема 3.5 – Каталитическое циклоприсоединение диазосоединений к фуллерену C_{60} [150].

Введение в реакционный раствор аддуктов **3** и **4** в бензоле [151] приводит к уменьшению количества поглощенного кислорода (ΔV_{O_2}) (рисунки 3.22, 3.24) и к снижению начальной скорости (W) окисления кумола (рисунки 3.23, 3.25).

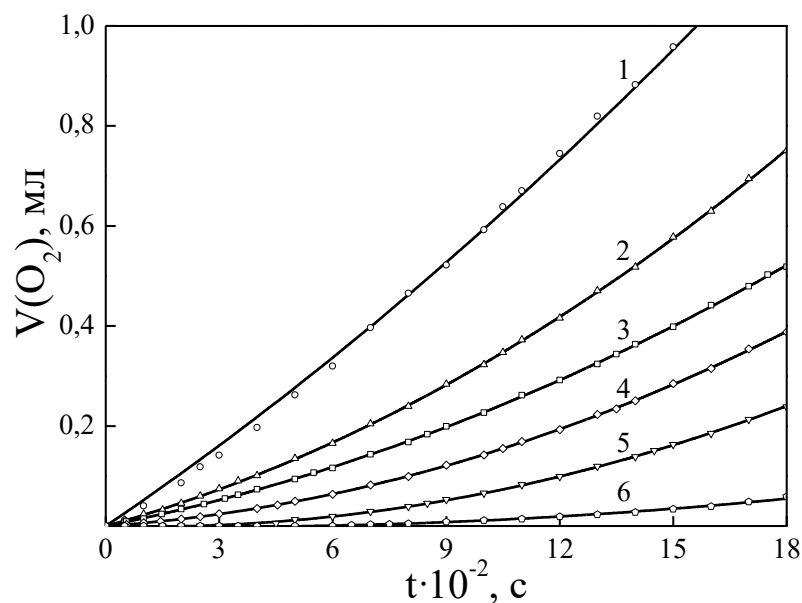


Рисунок 3.22 – Кинетические кривые поглощения O_2 при ингибировании метанофуллерена **3** (моль·л⁻¹) окисления кумола: 1 – 0; 2 – $3 \cdot 10^{-5}$; 3 – $8 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $2 \cdot 10^{-4}$; 6 – $4 \cdot 10^{-4}$, $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $T = 343$ К.

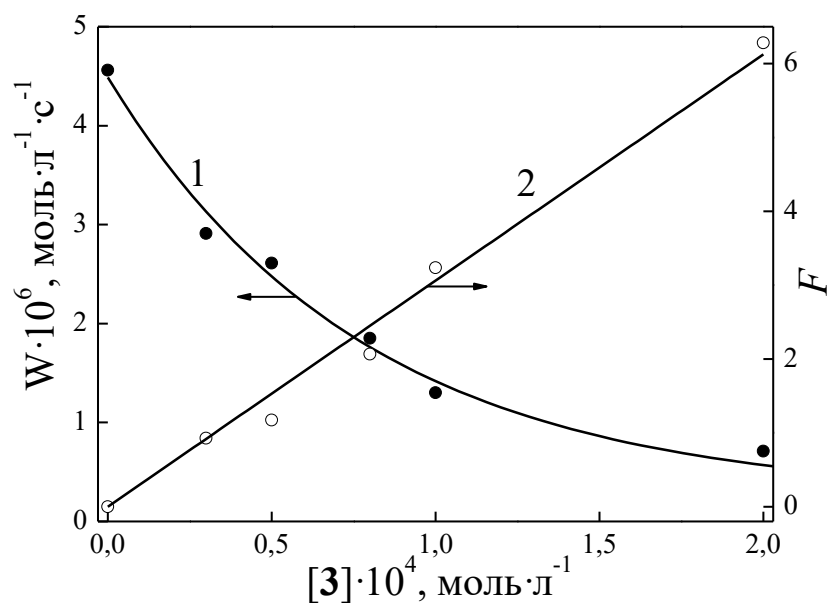


Рисунок 3.23 – Зависимости начальной скорости поглощения O_2 окисления кумола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации метанофуллерена **3**. $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $T = 343$ К.

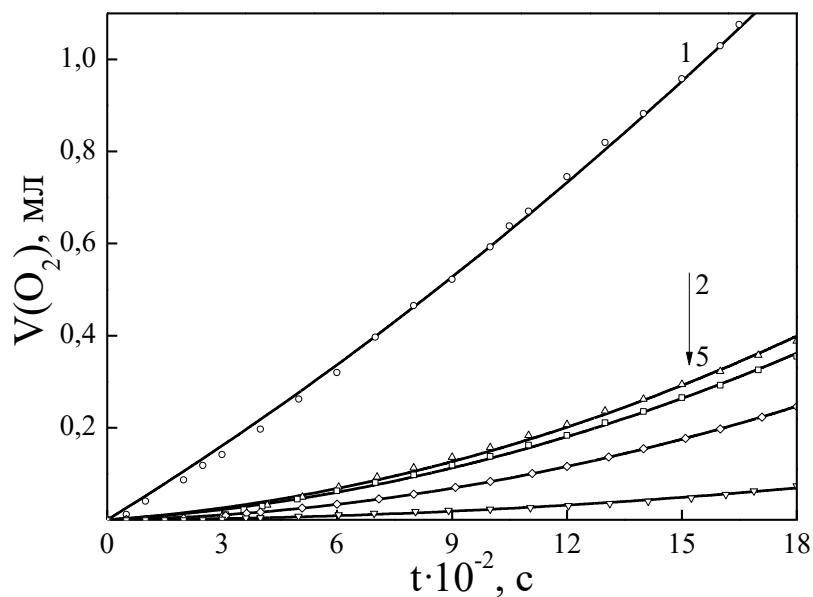


Рисунок 3.24 – Кинетические кривые поглощения O_2 при ингибировании метанофуллерена **4** (моль·л $^{-1}$) окисления кумола: 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1 \cdot 10^{-4}$; 4 – $2.18 \cdot 10^{-4}$; 5 – $4.2 \cdot 10^{-4}$, $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К.

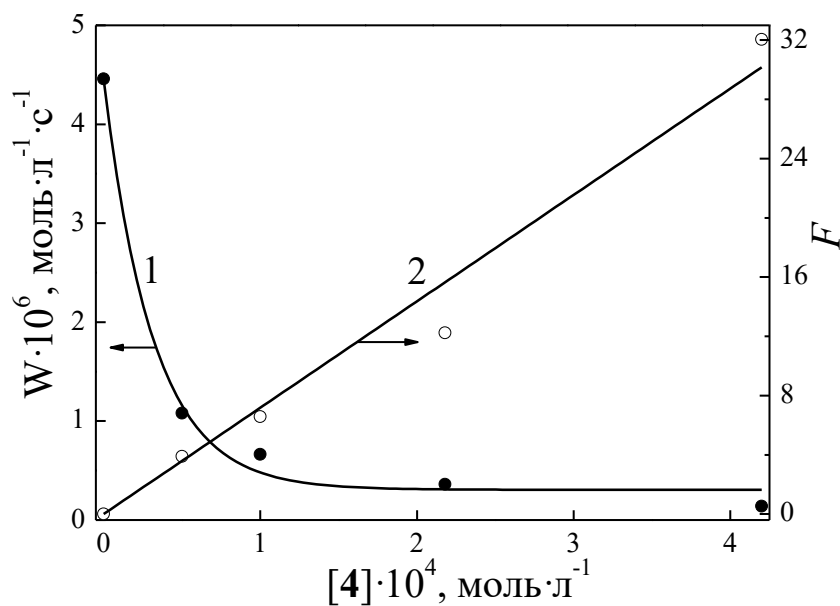


Рисунок 3.25 – Зависимости начальной скорости поглощения O_2 окисления кумола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации метанофуллерена **4**. $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К

В результате обработки экспериментальных данных по изучению влияния аддуктов **3** и **4** на начальную скорость поглощения O_2 определены значения fk_7 для аддуктов **3** и **4** (таблица 3.4). Из данных таблиц 3.3 и 3.4 видно, что производные фуллерена более эффективно замедляют скорость окисления кумола, чем исходный фуллерен C_{60} , и несколько менее эффективны, чем фуллерен C_{70} .

Таблица 3.4 – Эффективные константы скорости ингибирования fk_7 и стехиометрические коэффициенты ингибирования f , полученные при окислении кумола в присутствии аддуктов **3**, **4**.

| Ингибитор | $fk_7, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | | f |
|-----------|---|----------------------------|-----|
| | по уравнению 3.4 | по уравнению 2.3 | |
| 3 | $(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^3$ | $(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^3$ | 1.9 |
| 4 | $(4.9 \pm 0.5) \cdot 10^3$ | $(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^3$ | 3.0 |

Кроме того, в аналогичных условиях проведены эксперименты по изучению влияния на цепное окисление кумола исходных соединений – тролокса и α -токоферола. Как и предполагалось свободные тролокс и α -токоферол гораздо более эффективно тормозят процесс окисления кумола, чем аддукты **3**, **4** (рисунок 3.26). Можно было предположить, что уменьшение антиоксидантной активности аддукта **4** по сравнению с α -токоферолом связано с потерей реакционноспособной гидроксильной группы при синтезе **4**. Однако в случае аддукта **3** такое объяснение неправомерно, т.к. в **3** группа ОН сохраняется. Можно предположить, что низкая ингибирующая активность **3**, по сравнению с исходным тролоксом, обусловлена высокой реакционной способностью фуллеренильных радикалов, образующихся в результате акцептирования аддуктом **3** кумилпероксильных радикалов $ROO\cdot$. Фуллеренильные радикалы, атакуя субстрат – кумол, могут способствовать развитию новых цепных процессов, что нивелирует ингибирующий эффект аддуктов. Учитывая, что фуллерены и их производные склонны к образованию агрегатов, также нельзя исключать снижение подвижности протона гидроксильной группы **3** за счет образования межмолекулярной водородной связи с кислородом карбонильной группы **3**.

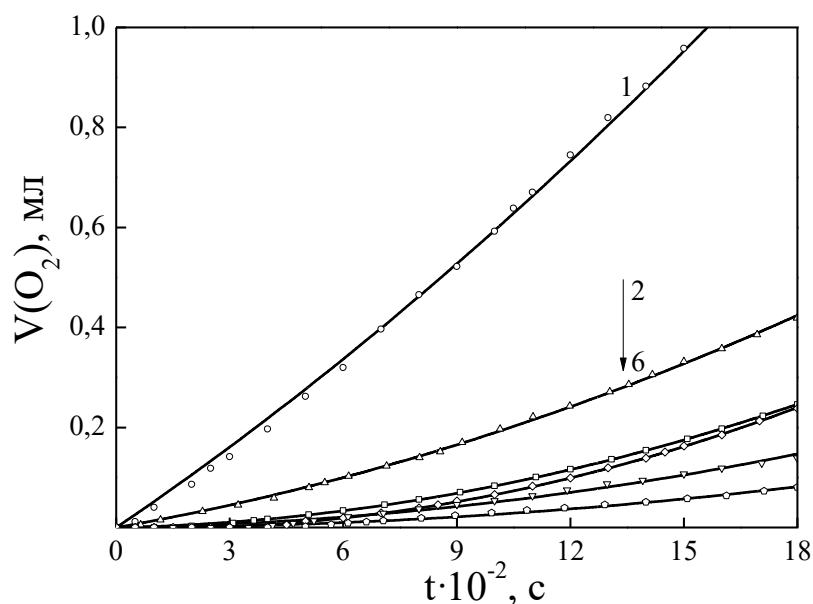


Рисунок 3.26 – Кинетические кривые поглощения O_2 при инициированном АИБН окислении кумола в отсутствие добавок (1) и в присутствии ингибиторов (2-6). 2 – C_{60} ; 3 – аддукт **3**; 4 – аддукт **4**; 5 – тролокс; 6 – α -токоферол. $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $T = 343$ К, $[\text{InH}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

Несмотря на более низкую ингибирующую способность аддукты **3**, **4** могут быть перспективны благодаря липофильности фуллеренов [60, 152], определяющей их мембранотропные свойства, т.е. каркас фуллерена может выполнять роль транспорта, доставляющего терапевтически активный фрагмент α -токоферола или тролокса к больному органу. При этом и сам фуллереновый остов может проявлять определенную антиоксидантную активность.

Таким образом, на примере ингибированного окисления кумола показано, что производные фуллерена C_{60} **3** и **4** более эффективно замедляют скорость окисления кумола, чем исходный C_{60} , но являются менее эффективными по сравнению с классическими ингибиторами – α -токоферолом и тролоксом.

3.3. Хемилюминесцентное исследование устойчивости пероксидов фуллерена C_{60} к действию температуры, окислителей и ультрафиолетового облучения

Хорошо известно, что химические реакции с участием перекисных соединений характеризуются высокой экзотермичностью и низким барьером активации. Эти факторы способствуют образованию промежуточных и/или конечных продуктов реакции в электронно-возбужденном состоянии. Генерация и излучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний обнаружены при химических превращениях разных классов пероксидов: неорганических, в основном пероксида водорода [108, 153, 154]; металлоорганических [155], органических [156-161], включая диоксираны [159], 1,2-диоксоланы [160], 1,2-диоксетаны [161], 1,2,4-триоксоланы [162, 163], 1,2,4,5-тетраоксаны [162, 164] и др. В основе биолюминесцентного свечения светлячка и других живых организмов также лежат окислительно-восстановительные процессы, протекающие с образованием и разложением лабильных соединений, содержащих пероксидную группу. Сведения о наблюдении ХЛ с участием пероксидов фуллерена $C_{60}(OOR)_x$ в литературе отсутствуют. Между тем, исследование закономерностей генерации и излучения электронно-возбужденных состояний могло бы значительно поспособствовать пониманию механизмов химических превращений $C_{60}(OOR)_x$, в том числе в реакциях ингибированного окисления углеводов.

В качестве объектов исследования нами использованы два фуллереновых пероксида: биспероксид $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ (реакция 1, схема 3.6), полученный нами при инициированном окислении кумола в присутствии C_{60} , и сложный пероксид $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ ⁷ [51], синтезированный при каталитическом разложении гидропероксида кумола в присутствии катализатора распада $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ и фуллерена C_{60} (реакция 2, схема 3.6).

⁷ Пероксид $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ любезно предоставлен проф. Liangbing Gan (КНР, Пекинский университет)

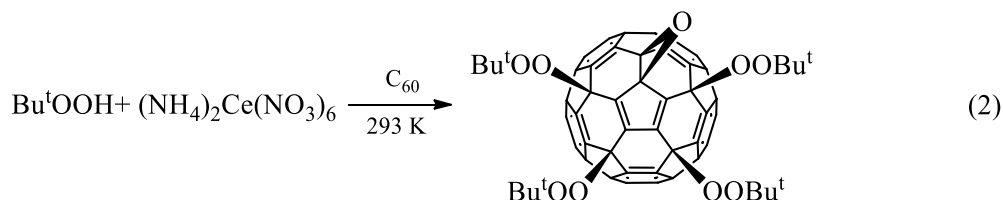
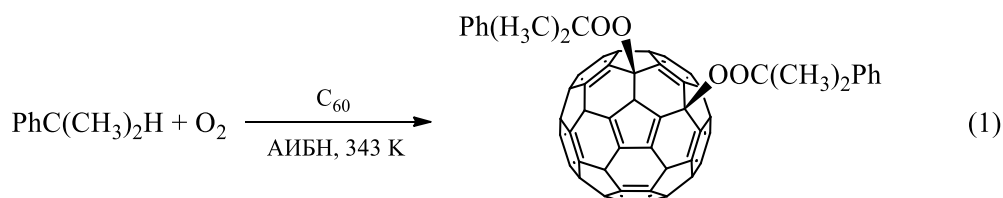


Схема 3.6 – Схема образования пероксидов фуллера C_{60} .

Тетраakisпероксид $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ является ценным прекурсором для дальнейшей химической модификации по эпоксидной и пероксидным группам, а также по двойным связям фуллеренового каркаса. Высокая ($\geq 99.5\%$) чистота образцов $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ доказана с применением ВЭЖХ и масс-спектрометрии (ESI), для пероксида $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ также зарегистрированы высоко разрешенные ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Нагревание $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ (10^{-4} моль·л $^{-1}$) в растворе бензола до 343 К не приводит к генерации ХЛ и их разложению (по данным ВЭЖХ). Данный факт свидетельствует о термической устойчивости этих пероксидов [51]. В этой связи, исследования устойчивости и реакционной способности фуллереновых пероксидов $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ были продолжены с добавками сильного одноэлектронного окислителя – церий-аммоний нитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, промотирующего разложение разных по природе пероксидов [159-164]. Кроме того, окислительно-восстановительные реакции с участием соединений четырехвалентного церия часто сопровождаются ХЛ, поэтому эти реакции получили широкое применение в аналитической химии для количественного анализа тетрациклинов, флавоноидов и многих других веществ. При взаимодействии гидропероксида кумола $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ в бензоле с $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ также наблюдается низкоинтенсивная ХЛ, которая значительно усиливается небольшими добавками ДБА. Аналогичная система «Пероксид–

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-C}_6\text{H}_6$ » только с добавлением фуллеренсодержащих пероксидов $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ или $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ (10^{-4} моль·л⁻¹) при 343 К приводит к возникновению более интенсивной ХЛ (далее ХЛ-3), которая оказалась инертной к действию добавок ДБА.

Как известно [165], максимумы люминесценции карбонильных соединений фуллерена C_{60} – известных эмиттеров ХЛ при окислении C_{60} озоном и предполагаемых эмиттеров ХЛ-3, располагаются в длинноволновой красной области видимого спектра (610-660 нм, 1.8-2.0 эВ). Поэтому безызлучательный перенос энергии от эмиттеров ХЛ – фуллереновых кетонов на ДБА (434 нм, 2.9 эВ) энергетически не возможен. Таким образом, изначально ХЛ-3 была отнесена к генерации и излучению карбонильных аддуктов C_{60} , образующихся при разложении $\text{C}_{60}(\text{OOR})_x$ под действием $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Однако по данным ВЭЖХ, проведенных через 1 и 2 часа после начала реакции, убыль концентрации исходных пероксидов $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ не наблюдается (конверсия не более 2%), как и образование новых аддуктов C_{60} . Этот результат стал для нас крайне неожиданным. Еще более удивительным явилось обнаружение аналогичной по форме ХЛ в серии «холостых» опытов в системе « $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}\text{-C}_6\text{H}_6$ », т.е. в отсутствие $\text{C}_{60}(\text{OOR})_x$. Тщательная осушка исходных реагентов – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и C_6H_6 привела к полному исчезновению свечения ХЛ-3, что свидетельствует о ключевой роли воды в процессе генерации эмиттеров ХЛ-3, содержащейся в примесном количестве в бензоле и/или в $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. В результате хемилюминесцентного исследования установлено [166], что мультиэмиттерная ХЛ-3 наблюдается только в гетерогенной системе « $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$ » и обусловлена люминесценцией трехвалентного иона церия Ce^{3+} , синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ и его димера $(^1\text{O}_2)_2$, генерирующихся при взаимодействии Ce^{4+} с водой и промежуточным продуктом окисления воды – пероксидом водорода.

Таким образом, пероксиды фуллерена $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и $\text{C}_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ – продукты присоединения пероксильных радикалов к молекуле C_{60} – обладают устойчивостью к нагреванию до 343 К и воздействию $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, однако

разлагаются при УФ-облучении ксеноновой лампой или в ячейке масс-спектрометра MALDI TOF. Полученные результаты согласуются с известными литературными данными о термической стабильности арил- и алкилпероксидов в исследуемом температурном режиме 298÷343 К. Устойчивость пероксидов фуллерена к действию $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ связана с тем, что окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E^0 = 1.6$ В отн. NHE) недостаточен для окислительно-восстановительной реакции между $\text{C}_{60}(\text{OOR})_x$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Напротив, энергии фотона с длиной волны 360 нм (3.4 эВ, 330 кДж/моль) достаточно для разрыва пероксидной связи и инициирования процесса разложения $\text{C}_{60}(\text{OOR})_x$ (энергия связи О–О, например, в арилпероксидах составляет 160-200 кДж/моль).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что одной из нерешенных проблем в изучении ингибирующего действия фуллеренов на окислительные процессы окисления органических соединений является установление ключевой стадии, ответственной за этот эффект. Природа аддуктов фуллерена, образующихся в ходе ингибированного окисления, также не установлена. Для решения этой проблемы в работе проведена идентификация молекулярных продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с пероксильными радикалами, генерирующимися при жидкофазном инициированном окислении кумола $PhCH(CH_3)_2$ молекулярным кислородом. В результате из реакционного раствора выделены и спектральными методами охарактеризованы биспероксид $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ (выход 78 %) ⁸ и моноэпоксид фуллерена $C_{60}O$ (16 %). Таким образом, на основании анализа полученных результатов и литературных данных предложена следующая вероятная схема 3.7 инициированного (АИБН) окисления углеводородов RH молекулярным кислородом в присутствии C_{60} , согласно которой за эффект ингибирования фуллереном процессов окисления углеводородов ответственны реакции пероксильных радикалов $ROO\cdot$ с фуллереном C_{60} (реакция 7, схема 3.7), $\cdot C_{60}OOR$ (реакция 8, схема 3.7) и $C_{60}O$ (реакция 10, схема 3.7). Важно отметить, что в условиях жидкофазного окисления углеводородов при высокой концентрации растворенного кислорода ($\geq 10^{-3}$ моль·л⁻¹) алкильные радикалы $R\cdot$ не присоединяются к каркасу фуллерена. Эти факторы необходимо учитывать при создании на основе фуллеренов и их производных новых лекарственных препаратов, косметических средств и модифицирующих добавок к полимерам, обладающих антиоксидантной активностью за счет эффективного присоединения радикалов разной природы.

⁸ Выходы соединений приведены в расчёте на прореагировавший фуллерен C_{60}

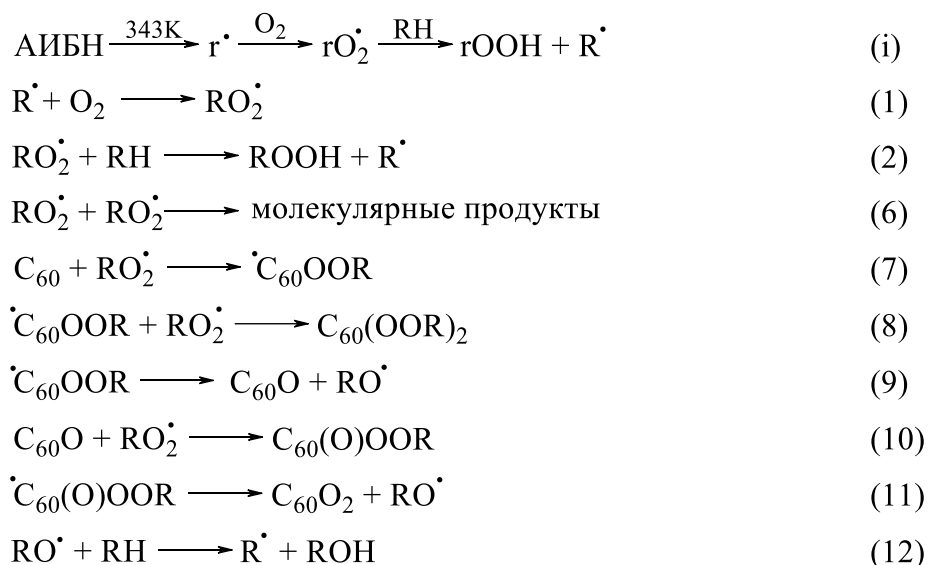


Схема 3.7 – Вероятная схема инициированного окисления углеводородов RH в присутствии фуллерена C₆₀

До настоящего времени среди фуллеренсодержащих продуктов ингибированного окисления липидов и углеводородов, а также деструкции полимеров лишь предполагалось образование моноэпоксида фуллерена. Обнаружение пероксида C₆₀(OOC(CH₃)₂Ph)₂ и эпоксида C₆₀O среди продуктов реакции ингибированного фуллереном окисления кумола указывает на то, что в перечисленных выше окислительных системах должны также образовываться пероксидные аддукты C₆₀. Однако, несмотря на многочисленные и тщательные исследования в области радикальной химии фуллеренов, ранее они не были обнаружены. Причина этому – высокая лабильность пероксифуллеренильных радикалов $\cdot\text{C}_{60}\text{OOR}$. Мы полагаем, что эпоксид C₆₀O и предполагаемый продукт диэпоксид C₆₀O₂ при окислении кумола в присутствии C₆₀ образуется в результате распада пероксидных интермедиатов $\cdot\text{C}_{60}\text{OOR}$ (реакция 9, схема 3.7) и $\cdot\text{C}_{60}(\text{O})\text{OOR}$ (реакция 11, схема 3.7) при гомолитическом разрыве связи O–O и последовательного отщепления алкоксильного радикала RO \cdot . Генерация RO \cdot , в свою очередь, влечет за собой появление нового канала зарождения радикальной цепи окисления органического субстрата (реакция 12, схема 3.7). Таким образом, с одной стороны фуллерен выступает ингибитором процессов жидкофазного окисления органических соединений за счет присоединения пероксильных

радикалов, а с другой стороны, способствует зарождению новых цепей, тем самым снижая общий эффект ингибирования. Этот вывод подтверждается экспериментальной оценкой антиоксидантной активности фуллерена C_{60} , а именно, впервые полученным в данной работе низким значением стехиометрического коэффициента ингибирования f , равным 1. Косвенным подтверждением малой устойчивости пероксифуллеренильных радикалов также является отсутствие в мировой литературе каких-либо данных ЭПР для этого типа фуллеренильных радикалов. Наша попытка зарегистрировать пероксирадикал $\cdot C_{60}OOR$ методом ЭПР успехом не увенчалась.

ВЫВОДЫ

1. На примере модельной реакции инициированного окисления кумола впервые для фуллеренов C_{60} и C_{70} определены стехиометрические коэффициенты ингибирования f . Измеренные величины f для фуллерена C_{70} ($f = 3.2, 5.1$) выше, чем для C_{60} ($f = 1.1$). Методами волюмометрии и хемилюминесценции определены эффективные константы скорости ингибирования фуллеренами C_{60} и C_{70} жидкофазного окисления кумола ($fk_7 = (1.1 \div 1.8) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ для C_{60} , $fk_7 = (1.1 \div 5.9) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ для C_{70}) и этилбензола ($fk_7 = 2.0 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ для C_{60} , $fk_7 = 10.8 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ для C_{70}). По совокупности измерений количественных характеристик антиоксидантной активности (f, k_7, fk_7) установлено, что фуллерен C_{70} является более эффективным ингибитором окисления углеводородов, чем фуллерен C_{60} .
2. Показано, что присоединение к углеродному каркасу C_{60} молекулярных фрагментов высокоэффективных ингибиторов окисления – α -токоферола и тролокса – приводит к незначительному увеличению эффективности ингибирующего действия гибридных соединений C_{60} с тролоксом ($fk_7 = 2.3 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹) и α -токоферолом ($fk_7 = 4.9 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹), по сравнению с исходным фуллереном C_{60} ($fk_7 = 1.1 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹).
3. Впервые получены и спектральными методами охарактеризованы продукты взаимодействия кумилпероксильных радикалов, образующихся в реакции инициированного окисления кумола, с фуллереном C_{60} , имеющие состав $C_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и $C_{60}\text{O}$.
4. Установлено, что пероксиды фуллерена $C_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и $C_{60}(\text{O})(\text{OOBu}^t)_4$ – продукты присоединения пероксильных радикалов к молекуле C_{60} – обладают устойчивостью к нагреванию до 343 К и воздействию $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, и разлагаются под действием ультрафиолетового излучения ($\lambda_{\text{max}} = 355 \div 360$ нм).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АИБН – 2,2'-азоизобутиронитрил

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ДБА – 9,10-дибромантрацен

¹ДБА* – синглетно-возбужденное состояние ДБА

ИК – инфракрасная спектроскопия

ПГ – поглотитель газов

УФ – ультрафиолетовая спектрофотометрия

ФЛ – фотолуминесценция

ФОЛ – фуллеренолы

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ХЛ – хемилуминесценция

ЭБ – этилбензол

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

D – плотность раствора

ESI – ионизация распылением в электрическом поле

F – параметр ингибирования

f – стехиометрический коэффициент ингибирования

*fk*₇ – эффективная константа скорости ингибирования

*I*_{ХЛ} – интенсивность хемилуминесценции

*I*_{max} – максимальная интенсивность свечения

InH – ингибитор

*k*_{*i*} – константа скорости инициирования

*k*_{*p*} – константа скорости распада инициатора

*k*₁ – константа скорости роста цепи окисления

*k*₂ – константа скорости продолжения цепи окисления

*k*₆ – константа скорости обрыва цепи окисления

*k*₇ – константа скорости реакции пероксильных радикалов с ингибитором

$\lambda_{\text{возб}}$ – длина волны возбуждения фотолюминесценции

λ_{max} – длина волны максимума люминесценции

MALDI TOF – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

RH – углеводород

R• – алкильный радикал

RO• – алкоксильный радикал

ROO• – пероксильный радикал

ROOOOR – тетраоксид

T – температура

t – время

τ – время жизни возбужденного состояния

$t_{\text{уд}}$ – время удерживания

${}^t\text{BuOO}\cdot$ – третбутилпероксильный радикал

ν – длина цепи

ΔV_{O_2} – количество поглощенного кислорода

W – начальная скорость окисления углеводорода

W_i – скорость инициирования

$\Phi_{\text{ФЛ}}$ – квантовый выход фотолюминесценции

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krusic, P.J. Electron spin resonance study of the radical reactivity of C_{60} / P.J. Krusic, E. Wasserman, B.A. Parkinson, B. Malone, E.R. Holler, Jr. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 6274-6275.
2. Krusic, P.J. Radical reactions of C_{60} / P.J. Krusic, E. Wasserman, P.N. Keizer, J.R. Morton, K.F. Preston // Science. – 1991. – V. 254. – P. 1223-1225.
3. Morton, J.R. ESR studies of the reaction of alkyl radicals with fullerene C_{60} / J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, S.A. Hill, E. Wasserman // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96. – P. 3576–3578.
4. Туманский, Б.Л. Исследование методом ЭПР фотолиза (В-карборанил)(диалкоксифосфорил)ртути в растворе / Б.Л. Туманский, С.П. Солодовников, В.Ц. Кампель, Л.В. Эрмансон, Н.Н. Бубнов, Н.Н. Годовиков // Металлоорг. хим. – 1991. – № 4. – С. 941-945.
5. Туманский, Б.Л. ЭПР исследование аддуктов элементарно-центрированных радикалов с полиэдральными углеродными кластерами (фуллерены) / Б.Л. Туманский, В.В. Башилов, С.П. Солодовников, В.И. Соколов // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 6. – С. 1457-1458.
6. Туманский, Б.Л. Исследование методом ЭПР радикальных реакций C_{60} и C_{70} / Б. Л. Туманский // Изв. АН. Сер. хим. – 1996. – № 10. – С. 2396-2406.
7. Morton, J.R. The proton hyperfine interaction in HC_{60} , signature of a potential interstellar fullerene / J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, L.B. Knight Jr // Chem. Phys. Lett. – 1993. – V. 204. – №. 5. – P. 481-485.
8. Morton, J.R. Electron paramagnetic resonance spectra of R- C_{60} radicals. Evidence for $RC_{60}C_{60}R$ dimmers / J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, E. Wasserman // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1992. – № 9. – P. 1425-1429.
9. Morton, J.R. Addition of free radicals to C_{60} / J.R. Morton, F. Negri, K.F. Preston // Acc. Chem. Res. – 1998. – V. 31. – P. 63-69.
10. Fagan, P.J. Production of perfluoroalkylated nanospheres from buckminsterfullerene / P.J. Fagan, P.J. Krusic, C.N. McEwen, J. Lazar, D.H. Parker, N. Herron, E. Wasserman // Science. – 1993. – V. 262. – P. 404-407.

11. Krusic, P.J. EPR study of hindered internal rotation in alkyl-fullerene (C_{60}) radicals / P.J. Krusic, D.C. Roe, E. Johnston, J.R. Morton, K.F. Preston // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 1736–1738.
12. Keizer, P.N. Electron paramagnetic resonance spectra of R- C_{60} radicals. Part 2: hindered rotation in alkyl- and silyl- C_{60} radicals / P.N. Keizer, J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1993. – P. 1041-1045.
13. Morton, J. R. Hindered internal rotation in perfluoroalkyl- C_{60} radicals / J.R. Morton, K.F. Preston // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – P. 4993–4997.
14. Morton, J.R. EPR spectra of partially fluorinated alkyl- C_{60} radicals and a theoretical study of interactions of the C_{60} surface / J.R. Morton, F. Negri, K.F. Preston, G. Ruel // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – No. 25. – P. 10114–10117.
15. Morton, J.R. Electrostatic effects on the C_{60} surface of alkyl- C_{60} radicals / J.R. Morton, F. Negri, K.F. Preston, G. Ruel // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1995. – P. 2141-2145.
16. Morton, J.R. The dimerization of RC_{60} radicals / J.R. Morton, K.F. Preston, P.J. Krusic, S.A. Hill, E. Wasserman // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 5454-5455.
17. Fagan, P.J. Synthesis, chemistry, and properties of a monoalkylated buckminsterfullerene derivative, *tert*- BuC_{60} anion / P.J. Fagan, P.J. Krusic, D.H. Evans, S.A. Lerke, E. Johnston // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 9697–9699.
18. Borghi, R. Regiochemistry of Radical Addition to C_{70} / R. Borghi, L. Lunazzi, G. Placucci, P.J. Krusic, D.A. Dixon, L.B. Knight, Jr. // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – No. 21. – P. 5395–5398.
19. Borghi, R. Addition of aryl and fluoroalkyl radicals to fullerene C_{70} : ESR detection of five regioisomeric adducts and density functional calculations / R. Borghi, L. Lunazzi, G. Placucci, P.J. Krusic, D.A. Dixon, L.B. Knight, Jr. N. Matsuzawa, M. Ata // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 122. – P. 7608-7617.
20. Туманский, Б.Л. Аллильные радикалы в качестве промежуточных продуктов свободнорадикального фосфорилирования фуллерен-70 / Б.Л.

- Туманский, В.В. Башилов, Н.Н. Бубнов, С.П. Солодовников, В.И. Соколов.
// Изв. АН. Сер. хим. – 1993. – № 1 – С. 222-223.
21. Borghi, R. ESR Detection of the regioisomers due to addition of methoxy and methylthio radicals to fullerene C₇₀ / R. Borghi, B. Guidi, L. Lunazzi, G. Placucci // J. Org. Chem. – 1996. – V. 61. – P. 5667-5669.
 22. Borghi, R. Photolysis of dialkoxy disulfides: a convenient source of alkoxy radicals for addition to the sphere of fullerene C₆₀ / R. Borghi, L. Lunazzi, G. Placucci, G. Cerioni // J. Org. Chem. – 1996. – V. 61. – P. 3327-3331.
 23. Cremonini, M.A. Addition of alkylthio and alkoxy radicals to C₆₀ studied by ESR / M.A. Cremonini, L. Lunazzi, G. Placucci, P.J. Krusic // J. Org. Chem. – 1993. – V. 58. – P. 4735-4738.
 24. Taylor, R. Why fluorinate fullerenes? / R. Taylor // J. Fluorine Chem. – 2004. – V. 125. – P. 359-368.
 25. Taylor, R. // Fullerenes: chemistry, physics, and technology / Kadish, K.M., Ruoff, R.S. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. – Pp. 134–140.
 26. Hirsch, A. Fullerenes. Chemistry and reactions / A.Hirsch, M.Brettreich. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 417 p.
 27. Troyanov, S.I. Synthesis and structures of fullerene bromides and chlorides / S.I. Troyanov, E. Kemnitz // Eur. J. Org. Chem. – 2005. – Is. 21 – P. 4951-4962.
 28. Горюнков, А.А. Методы синтеза, строение и реакционная способность полигалоген[60]фуллеренов / А.А. Горюнков, Н.С. Овчинникова, И.В. Трушков, М.А. Юровская // Успехи химии. – 2007. – Т. 76 – С. 323-347.
 29. Olah, G.A. Chlorination and bromination of fullerenes. Nucleophilic methoxylation of polychlorofullerenes and their aluminum trichloride catalyzed Friedel-Crafts reaction with aromatics to polyarylfullerenes / G.A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Anisfeld, N.P. Trivedi, D.K. Sensherma, G.K.S. Prakash. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 9385-9387.
 30. Tebbe, F.N. Multiple, reversible chlorination of C₆₀ / F.N. Tebbe, J.Y. Becker, D.B. Chase, L.E. Firment, E.R. Holler, B.S. Malone, P.J. Krusic, E. Wasserman // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 9900-9901.

31. Birkett, P.R. Preparation and ^{13}C NMR spectroscopic characterisation of C_{60}Cl_6 / P.R. Birkett, A.G. Avent, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – Is. 15. – P. 1230-1232.
32. Birkett, P.R. Formation and Characterisation of $\text{C}_{70}\text{Cl}_{10}$ / P.R. Birkett, A.G. Avent, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – Is. 6. – P. 683-684.
33. Avent, A.G. The structure of fullerene compounds / A.G. Avent, A.M. Benito, P.R. Birkett, A.D. Darwish, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, I.W. Locke, M.F. Meidine, B.F. O'Donovan, K. Prassides, R. Taylor, D.R.M. Walton, M. van Wijnkoop // *J. Mol. Struct.* – 1997. – V. 436. – P. 1-9.
34. Birkett, P.B. Preparation and characterisation of unsymmetrical C_{60}Ph_4 and symmetrical C_{60}Ph_2 : the effect of regioselective nucleophilic attack upon C_{60}Cl_6 / P.R. Birkett, A.G. Avent, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1997. – P. 457-462.
35. Avent, A.G. Formation and characterisation of alkoxy derivatives of [60]fullerene / A.G. Avent, P.R. Birkett, A.D. Darwish, S. Houlton, R. Taylor, K.S.T. Thomson, X.W. Wei // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 2001. – P. 782-786.
36. Avent, A.G. Formation of $\text{C}_{70}\text{Ph}_{10}$ and C_{70}Ph_8 from the electrophile $\text{C}_{70}\text{Cl}_{10}$ / A.G. Avent, P.R. Birkett, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton // *Tetrahedron.* – 1996. – V. 52. – P. 5235-5246.
37. Selig, H. Fluorinated fullerenes / H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J.E. Fisher, A.R. McGhie, W.J. Romanov, J.P. McCauley, A.B. Smith III. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 5475-5476.
38. Boltalina, O.V. Preparation of $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ and $\text{C}_{70}\text{F}_{36/38/40}$ / O.V. Boltalina, A.Ya. Borschevskii, L.N. Sidorov, J.M. Street, R. Taylor // *Chem. Commun.* – 1996. – Is. 4 – P. 529-530.
39. Boltalina, O.V. Preparation and characterisation of $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ / O.V. Boltalina, V.Yu. Markov, R. Taylor, M.P. Waugh. // *Chem. Commun.* – 1996. – Is. 22 – P. 2549-2550.

40. Фуллерены / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский и др. – Москва: Экзамен, 2005. – 688 с.
41. Kareev, I.E. Synthesis, structure, and ^{19}F NMR spectra of 1,3,7,10,14,17,23,28,31,40- $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$ / I.E. Kareev, I.V. Kuvychko, S.F. Lebedkin, S.M. Miller, O.P. Anderson, K. Seppelt, S.H. Strauss, O.V. Boltalina // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 8362-8375.
42. Goryunkov, A.A. Isolation of $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n$, ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) with high compositional purity / A.A. Goryunkov, I.V. Kuvychko, I.N. Ioffe, D. L. Dick, L. N. Sidorov, S.H. Strauss, O.V. Boltalina // *J. Fluorine Chem.* – 2003. – V. 124. – P. 61–64.
43. Darwish, A.D. Unusual addition patterns in trifluoromethylation of [60]fullerene / A.D. Darwish, A.K. Abdul-Sada, A.G. Avent, Y. Lyakhovetsky, E.A. Shilova. R. Taylor // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – V. 1. – Is. 17. – P. 3102-3110.
44. Castro, K.P. Perfluoroalkyl [70]-fullerenes as robust highly-luminescent fluorocarbons, or position of one CF_3 group matters / K.P. Castro, Y. Jin, J.J. Rack, S.H. Strauss, O.V. Boltalina, A.A. Popov // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4. – Is. 15. – P. 2500–2507.
45. Ma, B. Fluorescence spectra and quantum yields of [60]fullerene and [70]fullerene under different solvent conditions. A quantitative examination using a near-infrared-sensitive emission spectrometer / B. Ma, Ya-P. Sun // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1996. – P. 2157-2162.
46. Brites, M.J. Synthesis and fluorescence properties of [60] and [70]fullerene–coumarin dyads: Efficient dipole–dipole resonance energy transfer from coumarin to fullerene / M.J. Brites, C. Santos, S. Nascimento, B. Gigante, H. Luftmann, A. Fedorov, M.N. Berberan-Santos // *New J. Chem.* – 2006. – V. 30 – P. 1036–1045.
47. Brites, M.J. Synthesis of [60]fullerene–coumarin polyads / M.J. Brites, C. Santos, S. Nascimento, B. Gigante, M.N. Berberan-Santos // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45 – P. 6927–6930.
48. Taylor, R. Fluorinated fullerenes / R. Taylor // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7. – P. 4074–4084.

49. Сидоров, Л.Н. Эндоэдральные металлопроизводные и экзоэдральные фторпроизводные фуллеренов / Л.Н. Сидоров, О.В. Болталиа // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – С. 611-640.
50. Zhou, O. Structures of C₆₀ intercalation compounds / O. Zhou, D. Cox // J. Phys. Chem. Solids. – 1992. – V. 53. – P. 1373-1390.
51. Gan, L.L. Fullerenes as a tert-butylperoxy radical trap, metal catalyzed reaction of tert-butyl hydroperoxide with fullerenes, and formation of the first fullerene mixed peroxides C₆₀(O)(OO^tBu)₄ and C₇₀(OO^tBu)₁₀ / L.L. Gan, S. Huang, X. Zhang, A. Zhang, B. Cheng, H. Cheng, X. Li, G. Shang. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – P. 13384-13385.
52. Huang, S. Selective preparation of oxygen-rich [60]fullerene derivatives by stepwise addition of tert-butylperoxy radical and further functionalization of the fullerene mixed peroxides / S.Huang, Z.Xiao, F.Wang, L.Gan, X.Zhang, X.Hu, S.Zhang, M.Lu, Q.Pan, L.Xu // J. Org. Chem. – 2004. – V. 69. – P. 2442-2453.
53. Булгаков, Р.Г. Синтез эпоксида фуллерена (C₆₀O) окислением фуллерена C₆₀ с кислородом катализированным ацетилактонатами Mn (III), Ni (II) и Co (II) / Р.Г. Булгаков, З.С. Кинзябаева, Л.М. Халилов, В.М. Яныбин // Журн. орг. химии. – 2010. – Т. 46. – № 12. – С. 1766-1769.
54. Xiao, Z. Regiochemistry of [70]fullerene: preparation of C₇₀(OO^tBu)_n (n = 2, 4, 6, 8, 10) through both equatorial and cyclopentadienyl addition modes / Z. Xiao, F. Wang, S. Huang, L. Gan, J. Zhou, G. Yuan, M. Lu, J. Pan // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70. – P. 2060–2066.
55. Huang, H. Selective synthesis of fullerenol derivatives with terminal alkyne and crown ether addends / H. Huang, G. Zhang, S. Liang, N. Xin, L. Gan. // J. Org. Chem. – 2012. – V. 77. – P. 2456-2462.
56. Zhang, G. Facile synthesis of isomerically pure fullerenols and formation of spherical aggregates from C₆₀(OH)₈ / G. Zhang, Y. Liu, D. Liang, L. Gan, Y. Li // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49. – P. 5293-5295.
57. Yang, X. Reactivity of fullerene epoxide: preparation of fullerene-fused thiirane, tetrahydrothiazolidin-2-one, and 1,3-dioxolane / X. Yang, S. Huang, Z. Jia, Z.

- Xiao, Z. Jiang, Q. Zhang, L. Gan, B. Zheng, G. Yuan, S. Zhang. // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – P. 2518-2526.
58. Xiao, Z. Synthesis of [59]fullerenones through peroxide-mediated stepwise cleavage of fullerene skeleton bonds and X-ray structures of their water-encapsulated open-cage complexes / Z. Xiao, J. Yao, D. Yang, S. Huang, F. Wang, L. Gan, Z. Jia, B. Zheng, G. Yuan, S. Zhang, S. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 16149-16162.
59. Yang, D. Synthesis and reactivity of 2*H*-pyran moiety in [60]fullerene cage skeleton / D. Yang, L. Shi, H. Huang, J. Zhang, L. Gan // *J. Org. Chem.* – 2010. – V. 75. – P. 4567-4573.
60. Котельников, А.И. Проницаемость гематоэнцефалического барьера мозга животных для гибридных наноструктур на основе фуллеренов / А.И. Котельников, Р.А. Котельникова, В.С. Романова и др. // *Рос. биотерапевт. журн.* – 2008. – Т. 3. – № 7. – С. 97–98.
61. Larner, S.F. In vitro neurotoxicity resulting from exposure of cultured neural cells to several types of nanoparticles / S.F. Larner, J. Wang, J. Goodman, M.B. O'Donoghue Altman, M. Xin, K.K.W. Wang // *J. Cell Death.* – 2017. – V. 10. – P. 1-7.
62. Prat, F. Triplet-state properties and singlet oxygen generation in a homologous series of functionalized fullerene derivatives / F. Prat, R. Stackow, R. Bernstein, W. Qian, Y. Rubin, C.S. Foote // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 7230-7235.
63. Liu, Q. The applications of buckminsterfullerene C₆₀ and derivatives in orthopaedic research / Q. Liu, Q. Cui, X.J. Li, L. Jin // *Connect Tissue Res.* – 2014. – V. 55. – P. 71–79.
64. Tzirakis, M.D. Radical reactions of fullerenes: from synthetic organic chemistry to materials science and biology / M.D. Tzirakis, M. Orfanopoulos // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5262–5321.

65. Булгаков, Р.Г. Синтез, свойства и превращения пероксидов фуллеренов / Р.Г. Булгаков, Д.И. Галимов, У.М. Джемилев // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – С. 677-717.
66. Bakry, R. Medicinal applications of fullerenes / R. Bakry, R.M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C.W. Huck, G.K. Bonn // Int. J. Nanomedicine. – 2007. – V. 2. – P. 639-649.
67. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине / П.А. Трошин, О.А. Трошина, Р.Н. Любовская, В.Ф. Разумов. – Иваново: Ивановский государственный университет, 2008. – 310 с.
68. Пиотровский, Л.Б. Фуллерены в биологии / Л.Б. Пиотровский, О.И. Киселев. – Санкт-Петербург: Росток, 2006. – 336 с.
69. Zeynalov, E.B. Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers / E.B. Zeinalov, G. Koßmehl // Polym. Degrad. Stabil. – 2001. – V. 71. – P. 197-202.
70. Zeynalov E.B. Radical scavenging efficiency of different fullerenes C₆₀–C₇₀ and fullerene soot / E.B. Zeynalov, N.S. Allen, N.I. Salmanova // Polym. Degrad. Stabil. – 2009. – V. 94. – P. 1183–1189.
71. Enes, R.F. Synthesis and antioxidant activity of [60]fullerene–BHT conjugates / R.F. Enes, A.C. Tome, J.A.S. Cavaleiro, R. Amorati, M.G. Fumo, G.F. Pedulli, L. Valgimigli // Chem. Eur. J. – 2006. – V. 12. – P. 4646 – 4653.
72. Сафарова, И.В. Кинетические характеристики фуллерена C₆₀ в качестве антиоксиданта в реакции инициированного окисления этилбензола / И.В. Сафарова, Г.М. Шарипова, Э.Ф. Нугуманова, А.Я. Герчиков // Вест. БГУ. – 2016. – Т. 21. – №1. – С. 37-40.
73. Ковтун, Г.А. Фуллерен C₆₀ в обрыве цепей окисления органических соединений / Г.А. Ковтун, Т.М. Каменева, Р.О. Кочкян // Катализ и нефтехимия. – 2003. – Т. 11. – С. 36-38.
74. Полункин, Е.В. Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов. / Е.В. Полушкин, Т.М. Каменева, В.С.

- Пилявский, Р.С. Жила, О.А. Гайдай, П.А. Трошин // Катализ и нефтехимия. – 2012. – Т. 20. – С. 70-74.
75. Cataldo, F. Interaction of C₆₀ fullerene with lipids / F. Cataldo // Chem. Phys. Lipids. – 2010. – V. 163. – P. 524–529.
76. Cataldo, F. Antioxidant effect of C₆₀ and C₇₀ fullerene in the autoxidation of ethyl oleate / F. Cataldo, S. Rocchi, O. Ursini // Fuller. Nanotub. Car. N. – 2013. – V. 21. – P. 624–633.
77. Kadowaki, A. The antioxidative effect of fullerenes during the peroxidation of methyl linoleate in toluene / A. Kadowaki, S. Iwamoto, R. Yamauchi // Biosci., Biotechnol., Biochem. – 2012. – V. 76. – № 1. – P. 212-214.
78. Zeinalov, E.B. Fullerenes C₆₀/C₇₀ and C₇₀ as antioxidants for polystyrene / E.B. Zeinalov, M.Ya. Magerramova, N.Ya. Ishenko // Iran. Polym. J. – 2004. – V. 13. – P. 143-148.
79. Юмагулова, Р.Х. Радиально-цепное окисление 1,4-диоксана и стирола в присутствии фуллерена C₆₀ / Р.Х. Юмагулова, Н.А. Медведева, Л.Р. Якупова, С.В. Колесов, Р.Л. Сафиуллин // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 749–755.
80. Писарева, С.И. Определение антиоксидантных свойств ионола (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и ИК-спектрометрией / С.И. Писарева, В.И. Пинченков, Н.В. Рябова, И.В. Русских, Н.В. Юдина // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56. – № 10. – С. 1106-1109.
81. Троицкий, Б.Б. Температурный предел для фуллерена C₆₀ в качестве антиоксиданта при термическом окислении полимеров / Б.Б. Троицкий, Л.В. Хохлова, А.Н. Конев, В.Н. Денисова, М.А. Новикова // Пластические массы. – 2005. – No. 7. – С. 26–28.
82. Троицкий, Б.Б. Изучение фуллеренов в качестве высокотемпературных антиоксидантов полиметилметакрилата и полистирола Б.Б. Троицкий, Л.С. Троицкая, А.С. Яхнов, А.А. Дмитриев, В.Н. Денисова, М.А. Новикова, Л.И. Аникина, Г.А. Домрачев // Докл. АН. – 1998. – Т. 363. – С. 79-81.

83. Троицкий, Б.Б. Ингибирующее влияние фуллерена C₆₀ и других антиоксидантов на термоокислительную деструкцию сополимеров метилметакрила с метакриламидами / Б.Б. Троицкий, Г.А. Домрачев, Л.В. Хохлова, Л.Е. Ящук, В.Н. Денисова, М.А. Новикова, С.Я. Хоршев // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73. – С. 2013-2017.
84. Czochara, R. Fullerene C₆₀ derivatives as high-temperature inhibitors of oxidative degradation of saturated hydrocarbons / R. Czochara, J. Kusio, M. Symonowicz, G. Litwinienko // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – V. 55. – P. 9887–9894.
85. Oberdörster, E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C₆₀) induce oxidative stress in brain of juvenile largemouth bass / E. Oberdörster // Environ. Health Perspect. – 2004. – V. 112. – P. 1058-1062.
86. Sayes, C.M. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes. / C.M. Sayes, J.D. Fortner, W. Guo, D. Lyon, A.M. Boyd, K.D. Ausman, Y.J. Tao, B. Sitharaman, L.J. Wilson, J.B. Hughes, J.L. West, V.L. Colvin // Nano Lett. – 2004. – V. 4. – P. 1881-1887.
87. Andrievsky, G.V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C₆₀ fullerene nanostructures in vitro and in vivo / G.V. Andrievsky, V.I. Bruskov, A.A. Tykhomyrov, S.V. Gudkov // Free Radical Biol. Med. – 2009. – V. 47. – P. 786–793.
88. Gharbi, N. [60]Fullerene is a powerful antioxidant in vivo with no acute or subacute toxicity / N. Gharbi, M Pressac, M. Hadchouel // Nano Lett. – 2005. – V. 5. – P. 2578-2585.
89. Chiang, L.Y. Free radical scavenging activity of water-soluble fullerenols / L.Y. Chiang, F.-J. Lu, J.-T. Lin. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1995. – Is. 12. – P. 1283-1284.
90. Mirkov, S.M. Nitric oxide-scavenging activity of polyhydroxylated fulleranol, C₆₀(OH)₂₄ / S.M. Mirkov, A.N. Djordjevic, N.L. Andric, S.A. Andric, T.S. Kostic, G.M. Bogdanovic, M.B. Vojinovic-Miloradov, R.Z. Kovacevic // Nitric Oxide. – 2004. – V. 11. – P. 201-207.

91. Djordjevic, A. Antioxidant properties and hypothetical radical mechanism of fulleranol $C_{60}(OH)_{24}$ / A. Djordjevic, J. Canadanovic-Brunet, M. Vojinovic-Miloradov, G. Bogdanovic // *Oxid. Commun.* – 2005. – V. 27. – P. 806-812.
92. Markovic, Z. Biomedical potential of the reactive oxygen species generation and quenching by fullerenes (C_{60}) / Z. Markovic, V. Trajkovic // *Biomaterials.* – 2008. – V. 29. – P. 3561-3573.
93. Nielsen, G.D. In vivo biology and toxicology of fullerenes and their derivatives / G.D. Nielsen, M. Roursgaard, K.A. Jensen, S.S. Poulsen, S.T. Larsen // *Basic Clin. Pharmacol.* – 2008. – V. 103. – P. 197-208.
94. Djordjevic, A. Review of synthesis and antioxidant potential of fulleranol nanoparticles / A. Djordjevic, B. Srdjenovic, M. Seke, D. Petrovic, R. Injac, J. Mrdjanovic // *J. Nanomaterials.* – 2015. – V. 2015. – P. 1-15.
95. Guldi, D. M. Activity of water-soluble fullerenes towards OH-radicals and molecular oxygen / D. M. Guldi, K.D. Asmus // *Radiat. Phys. Chem.* – 1999 – V. 56. – P. 449-456.
96. Yang, J. Fullerene-derivatized amino acids: synthesis, characterization, antioxidant properties, and solid-phase peptide synthesis / Y. Jianzhong, B.A. Lawrence, J. Driver, J.D. Hartgerink, A.R. Barron // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. 2530-2545.
97. Jensen, A.W. Biological applications of fullerenes / A.W. Jensen, S.R. Wilson, D.I. Schuster // *Bioorg. Med. Chem.* – 1996. – V. 4. – № 6. – P. 767-779.
98. Enes, R.F. Synthesis and antioxidant activity of [60]fullerene–flavonoid conjugates / R.F. Enes, A.S.F. Farinha, A.C. Tome, J.A.S. Cavaleiro, R. Amorati, S. Petrucci, G.F. Pedulli // *Tetrahedron.* – 2009. – V. 65. – P. 253-262.
99. Troitskii, B.B. Inhibition of thermo-oxidative degradation of poly(methylmethacrylate) and polystyrene by C_{60} / B.B. Troitskii, L.S. Troitskaya, A.A. Dmitriev, A.S. Yakhnov // *Eur. Polym. J.* – 2000. – V. 36. – P. 1073-1084.

100. Creegan, K.M. Synthesis and characterization of C₆₀O, the first fullerene epoxide / K.M. Creegan, J.L. Robbins, W.K. Robbins, J.M. Millar, R.D. Sherwood, P.J. Tindall, D.M. Cox // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V.114. - P. 1103-1105.
101. Булгаков, Р.Г. Влияние среды на реакционную способность фуллерена C₆₀ по отношению к пероксильным радикалам RO₂[•]. Хемилюминесценция в системе C₆₀-АИБН-O₂-C₂H₅Ph-PhH / Р.Г. Булгаков, Ю.Г. Пономарева // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – № 4. – С. 769-773.
102. Булгаков, Р.Г. Хемилюминесценция при озонлизе растворов фуллерена C₆₀ / Р.Г. Булгаков, А.С. Мусавирова, А.М. Абдрахманов, Е.Ю. Невядовский, С.Л. Хурсан, С.Д. Разумовский // Журн. приклад. спектр. – 2002. – Т. 69. – С. 192-196.
103. Якупова, Л. Р. Влияние фуллерена, содержащего малеопимаримидный заместитель, на кинетику жидкофазного радикально-цепного окисления этилбензола / Л.Р. Якупова, И.М. Сахаутдинов, Р.Н. Маликова, Р.Л. Сафиуллин // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – № 1. – С. 25–32.
104. Денисов, Е.Т. Ингибирование цепных реакций / Е.Т. Денисов, В.В. Азатян – Черноголовка: ИХФ РАН, 1997. – 268 с.
105. Виноградов, В.В. / В.В. Виноградов, А.Н. Николаевский, А.И. Хижан // Вест. ДНУ. Сер. А: Ест. науки. – 2013. – № 2. – С. 113-117.
106. Эмануэль, Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, Э.К. Майзус – Москва: Наука, 1965. – 375 с.
107. Денисов, Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. – Минск: Наука и техника, 1975. – 336 с.
108. Васильев, Р.Ф. Кинетика хемилюминесценции и изучение реакций жидкофазного окисления углеводородов / Р.Ф. Васильев // Докл. АН СССР. – 1962. – Т.144. – № 1. – С. 143-146.
109. Денисов, Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций / Е.Т. Денисов – Москва: Наука, 1971. – 712 с.

110. Хурсан, С.Л. Механизм рекомбинации проксильных радикалов / С.Л. Хурсан, В.С. Мартемьянов, Е.Т. Денисов // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31. – № 5. – С. 1031-1040.
111. Khursan, S.L. Organic tetroxides and mechanism of peroxy radical recombination / S.L. Khursan // PATAI's chemistry of functional groups. – John Wiley & Sons, Ltd., 2014. – P. 1-34.
112. Bennett, J.E. Bimolecular self-reaction of peroxy radicals. Oxygen-18 isotope study / J.E. Bennett, J.A. Howard // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95. – Is. 12. – P. 4008-4010.
113. Russell, G.A. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. mechanism of the interaction of peroxy radicals / G.A. Russell // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – Is. 12. – P. 3871-3877.
114. Тавадян, Л.А. К механизму реакций пероксильных радикалов этилбензола и толуола между собой и с гидропероксильным радикалом в жидкой фазе / Тавадян Л.А // Хим. физика. – 1986. – Т.5. – № 1. – С. 63-71.
115. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р.Ф. Форд – Москва: Химия, 1972. – 541с.
116. Гапонова, И.С. Изучение рекомбинации кумилперекисных радикалов в жидких и переохлажденных растворах / И.С. Гапонова, Т.В. Федотова, В.Ф. Цепалов, В.Ф. Шувалов, Я.С. Лебедев // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12. – № 5. – С. 1137-1143.
117. Цепалов, В.Ф. Константы скорости элементарных реакций процесса окисления этилбензола молекулярным кислородом / В.Ф. Цепалов, В.Я. Шляпинтох // Кинетика и катализ. – 1962. – Т. 3. – № 6. – С. 870-876.
118. Гладышев, Г.П. Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов / Г.П. Гладышев, В.Ф. Цепалов // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. – № 10. – С. 1830-1850.
119. Van Hook, J.P. The thermal decomposition of 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile / J.P. Van Hook, A. V. Tobolsky // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 80. – P. 779-782.

120. Инструкция по эксплуатации «Аппарат для бидистилляции воды». – Москва: Отделение научно-технической информации по приборостроению, средствам автоматизации и системам управления, 1966. – 4с.
121. Беляков, В.А. Хемилюминесценция в реакциях жидкофазного окисления органических соединений / В.А. Беляков, Р.Ф. Васильев, Г.Ф. Федорова // Хим. выс. энерг. – 1978. – Т. 12. – № 3. – С. 247-252.
122. Беляков, В. А. Хемилюминесценция реакций перекисей с аминами в присутствии кислорода / В.А. Беляков, Р.Ф. Васильев, Д.М. Налбандян // Хим. выс. энерг. – 1976. – Т. 10. – № 4. – С. 314-318.
123. Bulgakov, R.G. The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu^{2+*} ion in interaction of β -diketonate complexes $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with Bu^i_2AlH in THF with the participation of oxygen / R.G. Bulgakov, S.M. Eliseeva, D.I. Galimov // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 52132-52140.
124. Васильев, Р.Ф. Хемилюминесценция в растворах. I. Методы идентификации возбужденных состояний. / Р.Ф. Васильев // Оптика и спектроскопия. – 1965. – Т. 2. – С. 236-243.
125. Эмануэль, Н.М. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов / Н.М. Эмануэль, Г.П. Гладышев, Е.Т. Денисов, В.Ф. Цепалов – Черногловка: ИХФ АН СССР, 1975.
126. Tsepalov, V.F. Determination of rate constants and inhibition coefficients of inhibitors using a model chain-reaction / V.F. Tsepalov, A.A. Kharitonova, G.P. Gladyshev, N.M. Emanuel' // Kinet. Katal. – 1977. – V. 18. – No. 5. – P. 1261.
127. Денисов, Е.Т. Метод трансформации кинетических кривых как способ оценки эффективности ингибиторов окисления / Е.Т. Денисов, В.В. Харитонов, В.В. Федорова // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. 16. – № 2. – С.332-340.
128. Троицкий, Б.Б. Некоторые особенности термоокислительной деструкции ПММА / Б.Б. Троицкий, Г.А. Домрачев, Л.В. Хохлова, Л.И. Аникина // Докл. АН. – 2000. – Т. 375. – С. 796-798.

129. Троицкий, Б.Б. Некоторые особенности термоокислительной деструкции полиметилметакрилата в присутствии фуллерена C_{60} / Б.Б. Троицкий, Г.А. Домрачев, Л.В. Хохлова, Л.И. Аникина // *Высокомолекул. соед. А.* – 2001. – Т. 43. – С. 1540-1547.
130. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.V. Afanas'ev – Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. – 981 p.
131. Гасанов, Р.Г. Определение констант скоростей присоединения углеродцентрированных радикалов к фуллерену методом спиновых ловушек / Р.Г. Гасанов, О.Г. Калина, В.В. Башилов, Б.Л. Туманский // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1999. – Т. 12. – С. 2369-2371.
132. Гасанов, Р.Г. Константы скорости присоединения радикалов $Me_2^{\bullet}CCN$, $Me_2^{\bullet}CPh$ и $CCl_3CH_2^{\bullet}CPh$ к фуллерену C_{60} / Р.Г. Гасанов, Б.Л. Туманский // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2002. – Т. 2. – С. 229-231.
133. Bulgakov, R.G. Addition of the peroxy radicals RO_2^{\bullet} to C_{70} , C_{60} molecules – the dominant reaction inhibition by fullerenes of the hydrocarbons oxidation / R.G. Bulgakov, D.I. Galimov, D.R. Gazeeva // *Fuller. Nanotub. Car. N.* – 2013. – V. 21. – Is. 10. – P. 869–878.
134. Булгаков, Р.Г. Синтез эпоксида фуллерена ($C_{60}O$) окислением фуллерена C_{60} кислородом под действием катализаторов ацетилацетонатов $Mn(III)$, $Ni(II)$, и $Co(II)$. / Р.Г. Булгаков, З.С. Кинзябаева, Л.М. Халилов, В.М. Яныбин // *Ж. орг. химии.* – 2010. – Т. 46. – С. 1766-1769.
135. Sabirov, D.Sh. What fullerene is more reactive towards peroxy radicals? A comparative DFT study on ROO^{\bullet} addition to C_{60} and C_{70} fullerenes / D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, R.G. Bulgakov // *Fuller. Nanotub. Car. N.* – 2015. – V. 23. – P. 1051-1057.
136. Ford, W. T. Structure determination and electrochemistry of products from the radical reaction of C_{60} with azo(bisisobutyronitrile) / W.T. Ford, T. Nishioka, F. Qiu, F. D'Souza, Jp. Choi, W. Kutner, K. Noworyta // *J. Org. Chem.* – 1999. – V. 64. – P. 6257-6262.

137. Булгаков, Р.Г. Кинетические закономерности и механизм ингибирования фуллеренами C_{60} , C_{70} процесса окисления углеводородов / Р.Г. Булгаков, Д.Р. Газеева, Р.К. Мухамедьярова, Д.И. Галимов // Вест. БГУ. – 2012. – Т. 17. – №4. – С. 1671-1676.
138. Сабилов, Д.Ш. Оценка реакционной способности фуллеренов методами квантовой химии / Д.Ш. Сабилов, Р.Г. Булгаков, С.Л. Хурсан // Вест. БГУ. – 2009. – Т. 14. – № 3. – С. 734-742.
139. Разумовский, С.Д. Кинетика и стехиометрия реакции озона с фуллереном C_{70} в растворе CCl_4 / С.Д. Разумовский, Р.Г. Булгаков, Ю.Г. Пономарева, В.П. Будтов // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47. – С. 353-356.
140. Васильев, Р.Ф. Механизм хемилюминесценции при окислении органических веществ в растворе / Р.Ф. Васильев, И.Ф. Русина // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 156. – С. 1402-1405.
141. Эмануэль, Н.М. Окисление этилбензола (модельная реакция) / Н.М. Эмануэль, Д. Гал – Москва: Наука, 1984. – 376 с.
142. Беляков, В. А. Хемилюминесценция и механизм обрыва цепей при окислении углеводородов, имеющих третичную связь С-Н. Кумол / В.А. Беляков, Р.Ф. Васильев, Г.Ф. Федорова // Докл. АН СССР. - 1978. – Т. 239. – С. 344-347.
143. Васильев, Р.Ф. Хемилюминесценция, активированная производными антрацена / Р.Ф. Васильев, А.А. Вичутинский, А.С. Черкасов // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 149. – № 1. – С. 124-127.
144. Галимов, Д.И. Реакционная способность фуллерена C_{60} по отношению к пероксильным радикалам, генерируемым при жидкофазном окислении кислородом кумола и этилбензола / Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков, Д.Р. Газеева // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 10. – С. 2070–2072.
145. Беляков, В.А. Кинетика окси-хемилюминесценции и ее использование для анализа антиоксидантов / В.А. Беляков, Р.Ф. Васильев, Г.Ф. Федорова // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – С. 355-362.

146. Булгаков, Р.Г. Новое свойство фуллеренов – аномально эффективное тушение электронно-возбужденных состояний за счет передачи энергии на молекулы C_{70} и C_{60} / Р.Г. Булгаков, Д.И. Галимов, Д.Ш. Сабиров // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 85. – № 12. – С. 767-770.
147. Булгаков, Р.Г. Фуллерен C_{60} – ультраэффективный тушитель синглетно-возбужденного адамантанона, генерируемого при фото- и хемивозбуждении / Р.Г. Булгаков, Д.И. Галимов // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – № 5. – С. 1044-1046.
148. Русина, И.Ф. Хемилюминесцентные методы в исследовании ингибированного окисления: дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (02.00.15) / Русина Ирина Федоровна; ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН. – Москва, 2011. – 137 с.
149. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / В.Я. Шляпихин, О.Н. Карпухин, Л.М. Постников и др. – Москва: Наука, 1966. – 300 с.
150. Туктаров, А.Р. Ковалентное связывание фуллерена C_{60} с фармакозначимыми соединениями / А.Р. Туктаров, Л.Л. Хузина, У.М. Джемилев // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 4. – С. 648-652.
151. Булгаков, Р.Г. Синтез и антиоксидантная активность циклоаддуктов фуллерена C_{60} с диазопроизводными тролокса и токоферола / Р.Г. Булгаков, Д.Р. Газеева, А.Р. Туктаров, Л.Л. Хузина, Д.И. Галимов, У.М. Джемилев // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – № 11. – С. 2389–2393.
152. Piotrovsky, L.V. Fullerenes and viruses / L.V. Piotrovsky, O.I. Kiselev // Fuller. Nanotub. Car. N. – 2005. – V. 12. – P. 397-403.
153. Tsaplev, Yu.V. Chemiluminescence determination of hydrogen peroxide / Yu.V. Tsaplev // J. Anal. Chem. – 2012. – V. 67. – Is. 6. – P. 506-514.
154. Lu, J. A chemiluminescence reaction between hydrogen peroxide and acetonitrile and its applications / J. Lu, C. Lau, M. Morizono, K. Ohta, M. Kai // J. Anal. Chem. – 2001. – V. 73 – Is.24. – P. 5979-5983.

155. Булгаков, Р.Г. Хемилюминесценция металлоорганических соединений / Р.Г. Булгаков, В.П. Казаков, Г.А. Толстиков. – Москва: Наука, 1989. – 219 с.
156. Baader, W.J. Chemiluminescence of organic peroxides / W.J. Baader, C.V. Stevani, E.L. Bastos // *PATAI's chemistry of functional groups*. – John Wiley & Sons, Ltd., 2006. – P. 1-68.
157. Gompel, J.V. Chemiluminescence of organic peroxides: intramolecular electron-exchange luminescence from a secondary perester / J.V. Gompel, G.B. Schuster // *J. Org. Chem.* – 1987. – V. 52. – Is. 8 – P. 1465-1468.
158. Adam, W. Singlet-oxygen chemiluminescence in peroxide reactions / W. Adam, D.V. Kazakov, V.P. Kazakov // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – Is. 9. – P. 3371-3387.
159. Казаков, В.П. Диоксираны: от окислительных превращений до хемилюминесценции / В.П. Казаков, А.И. Волошин, Д.В. Казаков // *Успехи химии*. – 1999. – Т. 68. – № 4. – С. 283-317.
160. Darmon, M.J. Thermal chemistry of cyclopropyl-substituted malonyl peroxides. A new chemiluminescent reaction / M.J. Darmon, G.B. Schuster // *J. Org. Chem.* – 1982. – V. 47. – Is. 24. – P. 4658-4664.
161. Шарипов, Г.Л. Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов / Г.Л. Шарипов, В.П. Казаков, Г.А. Толстиков. – Москва: Наука, 1990. – 287 с.
162. Kazakov, D.V. Chemiluminescence from the biomimetic reaction of 1,2,4-trioxolanes and 1,2,4,5-tetroxanes with ferrous ions / D.V. Kazakov, A.R. Timerbaev, F.E. Safarov, T.I. Nazirov, O.B. Kazakova, G.Y. Ishmuratov, A.O. Terent'ev, D.A. Borisov, A.G. Tolstikov, G.A. Tolstikov, W. Adam // *RSC Advances*. – 2012. – V. 2. – P. 107-110.
163. Булгаков, Р.Г. Новый вид хемилюминесцентной реакции: гидролиз озонидов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ / Р.Г. Булгаков, Е.Ю. Невядовский, Ю.Г. Пономарева, Д.Ш. Сабиров, В.П. Будтов, С.Д. Разумовский // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – № 10. – С. 2391-2394.

164. Galimov, D.I. Chemiluminescence in decomposition of bridged 1,2,4,5-tetraoxanes catalyzed by ferrocene / D.I. Galimov, D.R. Gazeeva, R.G. Bulgakov, A.O. Terent'ev // *Mendeleev. Commun.* - 2017. - Т. 27. – № 4. – С. 371-373.
165. Джемилев, У.М. Окисление фуллеренов озоном / У.М. Джемилев, Р.Г. Булгаков, Д.Ш. Сабиров // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2013. – №2. – С. 308-328.
166. Bulgakov, R.G. Chemiluminescence of the Ce^{3+*} ions and the 1O_2 and $(^1O_2)_2$ molecular species of oxygen induced by active surface of the $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ crystals at reduction of Ce^{4+} to Ce^{3+} by water in heterogeneous system « $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6-C_6H_6-H_2O$ » / R.G. Bulgakov, D.R. Gazeeva, D.I. Galimov // *J. Lumin.* – 2017. – V. 183. – P. 159–165.