

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН))

Научный руководитель: **Галимов Дим Иршатович**
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Борисов Иван Михайлович**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа)

Воронина Светлана Геннадьевна
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии органических веществ и нефтехимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева» (г. Кемерово)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа)

Защита диссертации состоится 11 марта 2020 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.198.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141 (ИНК УФИЦ РАН, малый конференц-зал). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2019/10/2019_6_GazeevaDR_disser.pdf

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук



Фризен А.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Впервые термин «губка радикалов» был использован в статье «Radical reactions of C₆₀», опубликованной в 1991 году в журнале Science. Американские ученые Пол Крустик (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 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_a «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 фуллереносодержащих 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**:

- оценка эффективности фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в качестве ингибиторов на примере модельных реакций окисления кумола и этилбензола;
- изучение влияния природы адденда, ковалентно связанного с каркасом C₆₀, на эффективность ингибирования процесса окисления кумола;
- идентификация продуктов взаимодействия фуллерена C₆₀ с радикальными интермедиатами окисления изопропилбензола (кумола) с привлечением современных физико-химических методов анализа;
- изучение способности продуктов присоединения радикалов ROO• к молекуле C₆₀ – пероксидов фуллерена C₆₀ – 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 C₆₀ и C₇₀, а также некоторых циклопропановых производных C₆₀. Количественная оценка антиоксидантной способности фуллеренов C₆₀ и C₇₀ также проведена по ослаблению интенсивности хемилюминесценции (ХЛ) при окислении кумола. На основании двух методов оценки антиоксидантной активности установлено, что фуллерен C₇₀ является более эффективным ингибитором окисления углеводов, чем фуллерен C₆₀. По сравнению с известными антиоксидантами – ионолом и α-токоферолом, фуллерены C₆₀ и C₇₀ обладают более низкой реакционной способностью по отношению к пероксильным радикалам, генерирующимся при окислении углеводов.

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.

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 C_{60} 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 C_{60} , C_{70} 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 ^{13}C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия (MALDI TOF, ESI), ИК-, УФ-спектроскопия, элементный анализ, высокоэффективная жидкостная хроматография. Антиоксидантную активность фуллеренов C_{60} , C_{70} и производных C_{60} изучали методами волюмометрии и хемилюминесценции.

Положения, выносимые на защиту:

- ингибирование фуллеренами C_{60} и C_{70} жидкофазного окисления углеводородов RH молекулярным кислородом обусловлено взаимодействием фуллеренов с пероксильными радикалами $ROO\cdot$;
- реакционная способность фуллерена C_{70} по отношению к пероксильным радикалам, образующимся при инициированном окислении углеводородов, выше, чем для фуллерена C_{60} ;
- присоединение к углеродному каркасу C_{60} фрагментов высокоэффективных ингибиторов α -токоферола и тролокса приводит к незначительному повышению эффективности ингибирующего действия гибридных соединений C_{60} , по сравнению с исходным фуллереном C_{60} ;
- 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.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 7 – «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п. 9 – «Элементарные реакции с участием активных частиц» паспорта специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре рассмотрены и систематизированы результаты исследований закономерностей присоединения радикальных интермедиатов к фуллеренам C_{60} , C_{70} и образования их пероксидных аддуктов. Особое внимание уделено антиоксидантным свойствам фуллеренов в свободно-радикальных процессах окисления органических соединений. В обзоре также приведены общие представления об ингибиторах и механизме жидкофазного окисления углеводородов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В главе приведены методики очистки исходных соединений, газов, растворителей; проведения экспериментов; волюмометрических и люминесцентных измерений с описанием экспериментального оборудования. Изучение ингибирующих свойств фуллеренов проводили на известных реакциях инициированного (инициатор – 2,2'-азоизобутиронитрил – АИБН) окисления этилбензола и кумола 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. Эксперименты по синтезу и наработке фуллереносодержащих продуктов реакции ингибированного окисления кумола в присутствии фуллерена C₆₀ проводились в бензоле, что обусловлено возникновением осложнений в процессах выделения и очистки фуллереносодержащих продуктов из среды о-ДХБ.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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: термоокислительная деструкция полимеров, жидкофазное окисление липидов, углеводов и других органических соединений. 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 **схеме 1** механизма жидкофазного окисления углеводов (RH) за эффект ингибирования ответственна реакция радикалов ROO[•] с ингибитором InH (**реакция 7, схема 1**).

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**), чем с субстратом RH. В то же время хорошо известно, что алкильные радикалы эффективно присоединяются к фуллерену C₆₀ (**реакция 7[•], схема 2**).

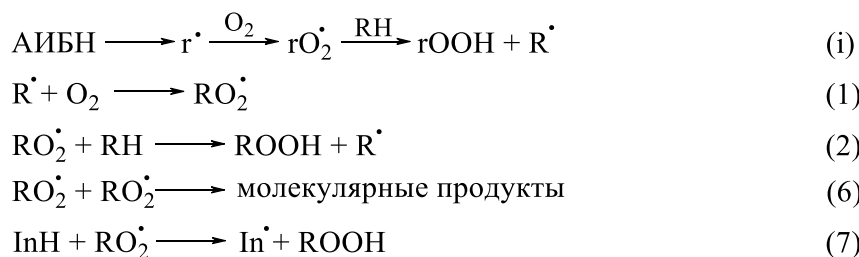


Схема 1 – Механизм жидкофазного инициированного окисления углеводородов RH молекулярным кислородом в присутствии InH.

Например, константа скорости реакции присоединения кумильного радикала PhMe₂C[•] к фуллерену C₆₀ равна $k_{7''} = 8.1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, ингибирование процесса окисления углеводородов фуллеренами может быть обусловлено не только присоединением к C₆₀ (или C₇₀) радикалов ROO[•] (реакция 7', схема 2), но и радикалов R[•].

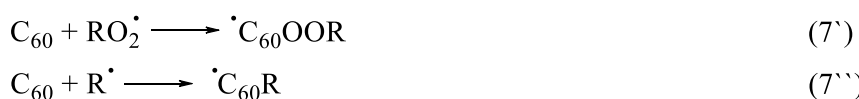


Схема 2 – Потенциально возможные маршруты протекания цепной реакции при окислении углеводородов в присутствии C₆₀.

Поскольку при окислении RH в присутствии фуллеренов алкильные радикалы могут расходоваться в реакциях с O₂ (реакция 1, схема 1) и, например, C₆₀ (реакция 7'', схема 2), проведена теоретическая оценка вклада этих альтернативных каналов гибели алкильных радикалов. После подстановки используемых концентраций реагентов: [O₂]₀ = 10⁻³ и [C₆₀]_{max} = 4 · 10⁻⁴ моль · л⁻¹, а также известных значений констант скоростей: $k_1 = 9 \cdot 10^8$ и $k_{7''} = 8.1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ получено отношение скоростей реакций $W_1/W_{7''} = 3 \cdot 10^3$, свидетельствующее о том, что теоретически доминирующим каналом расходования радикалов R[•] является реакция с кислородом, а не с фуллереном.

3.1.1. Анализ продуктов взаимодействия фуллерена C₆₀ с радикальными интермедиатами, генерируемыми при окислении кумола

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, что при инициированном окислении кумола молекулярным кислородом в присутствии фуллерена C₆₀ наблюдается двукратное уменьшение концентрации C₆₀ через 25 мин после начала реакции, а через 2 часа фуллерен расходуется практически полностью (рис. 1). Наряду с уменьшением ВЭЖХ-пика C₆₀ ($t_{\text{уд}} = 10.4$ мин) на хроматограммах появляются новые пики продуктов реакции с $t_{\text{уд}} = 4.7, 5.7, 11.6$ и 13.3 мин (рис. 2).

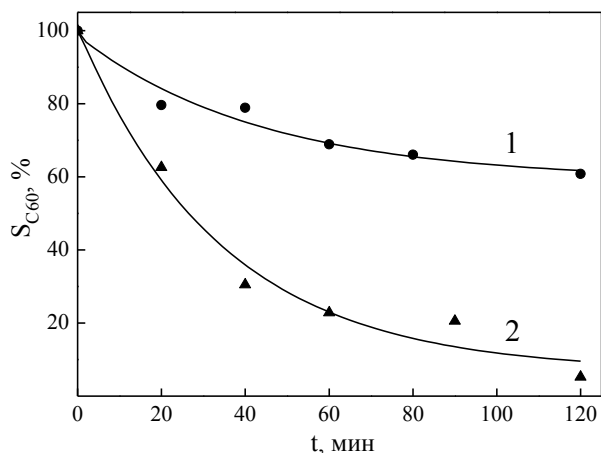


Рисунок 1 — Кинетика расходования фуллерена C_{60} при инициированном окислении кумола в бензоле. $[Кумол] = 4.3$ моль·л⁻¹, $[АИБН] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $[C_{60}]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ (1), $2 \cdot 10^{-4}$ (2) моль·л⁻¹, $T = 343$ К. По оси ординат отложены значения площадей ВЭЖХ-пика фуллерена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

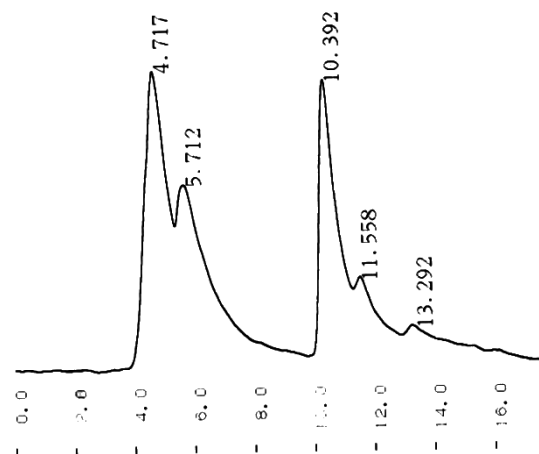


Рисунок 2 — ВЭЖХ раствора, полученного после 2 часов окисления кумола в присутствии фуллерена C_{60} . $[Кумол] = 4.3$ моль·л⁻¹, $[АИБН] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $[C_{60}] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $T = 343$ К.

После полупрепаративной ВЭЖХ раствора, полученного после 2 ч окисления кумола в присутствии C_{60} , выделены два продукта: с $t_{уд} = 4.7$ мин (продукт **1**) и 11.6 мин (продукт **2**) с выходами 45 и 9 % соответственно. На основании данных масс-спектрометрии (m/z 736, 100 % в масс-спектре MALDI TOF) продукт **2** охарактеризован, как моноэпоксид фуллерена $C_{60}O$. 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 $C_{60}O$. Масс-спектр продукта **1** (спектрометр с матрично-активированной лазерной ионизацией MALDI TOF, $\lambda_{max} = 355$ нм, матрица – S_8 , RN) содержит молекулярный пик C_{60} (m/z 720), а также пики оксидов $C_{60}O_{1-12}$ (рис. 3) с m/z : 736, 752, 769, 784, 800, 816, 832, 848, 864, 880, 896, 912. Учитывая, что раствор до масс-спектрометрического анализа содержал только пик с $t_{уд} = 4.7$ 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 сложных продуктов. Действительно, продукт **1** оказался крайне чувствительным к действию УФ-света. При облучении ксеноновой лампой (светофильтр А9616-05, $\lambda_{max} = 360$ нм, облучатель Hamamatsu LC-8, 150 W) период полупревращения продукта **1** ($5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, растворитель – C_6H_6 , 10 мл) составил $\tau_{1/2} = 3.3$ ч.

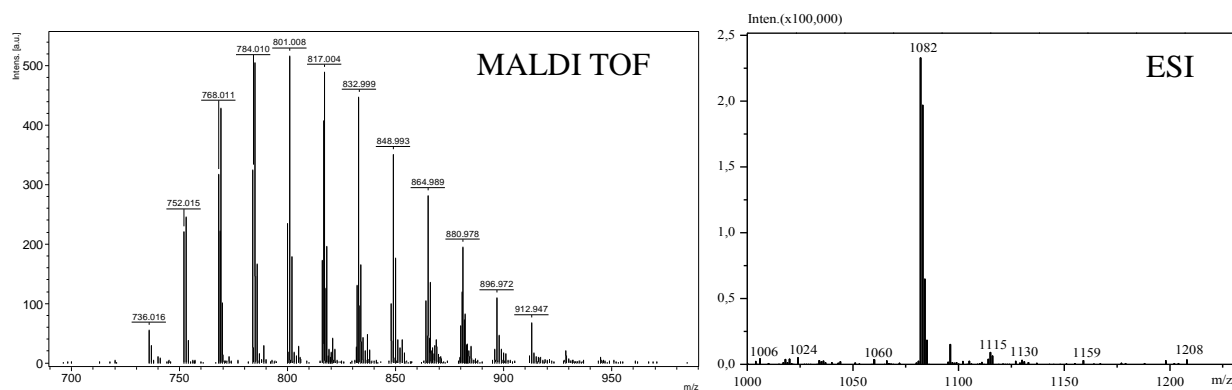


Рисунок 3 – Масс-спектры продукта **1**, полученные при лазерной ионизации (MALDI TOF) и ионизации распылением в электрическом поле (ESI).

Чтобы предотвратить разложение продуктов окисления кумола с фуллереном C_{60} , проведен масс-спектрометрический анализ с более мягкой ионизацией – электрораспылением (ИЭР, ESI). Масс-спектр положительных ионов **1** (спектрометр Shimadzu LCMS-2010EV, подвижная фаза – $CH_3CN:H_2O = 99:1$, прямой ввод раствора образца, растворитель – $CH_3CN/CH_3OH = 1:1$) содержит только один пик (рис. 3), соответствующий молекулярному иону с m/z 1082 ($MH^+ + CH_3CN + H_2O$), где $M = (Ph(CH_3)_2COO)_2C_{60}$. Присоединение к каркасу $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ молекул элюентов CH_3CN и H_2O в ходе анализа можно объяснить необычайно высокой электрофильностью фуллеренового каркаса.

Образование пероксида фуллерена $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ подтверждают также данные ИК- и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектр твердого продукта **1** содержит полосы поглощения при 1152, 1103, 1075, 1030 и 860 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C–O–O и O–O соответственно. В спектрах ЯМР 1H продукта **1** (400.13 МГц, растворитель – $CDCl_3$, 299.1 К) наблюдается расщепление протонных сигналов CH_3 -групп (1.629 и 1.757 м.д.), что свидетельствует о неэквивалентности пространственного положения этих групп относительно бензольного кольца. Спектр ЯМР ^{13}C продукта **1** содержит хим. сдвиги при 83.71 и 84.38 м.д., подтверждающие наличие пероксидной группы, связанной с каркасом фуллерена C_{60} . Путем сопоставления собственных и литературных данных сделан вывод, что образующийся биспероксид $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ является 1,4-изомером.

Продукты реакции с $t_{уд} = 5.7$ и 13.3 мин выделить из реакционного раствора не удалось. Однако можно 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.

Важно отметить, что полученные масс-спектры MALDI TOF (рис. 3) не содержат пиков алкилфуллеренов $C_{60}R_n$, которые могли образоваться за счет присоединения к фуллерену алкильных радикалов R^\bullet . Производные $C_{60}R_n$, в отличие от пероксидов фуллерена,

не разлагаются при лазерной ионизации, что было установлено нами следующим образом. Известно, что 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. С целью моделирования мы повторили этот эксперимент и получили масс-спектры MALDI TOF продуктов этой реакции. Масс-спектр (MALDI TOF, матрица – S_8 , RP) 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, 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.

3.1.2. Кинетические закономерности жидкофазного окисления кумола и этилбензола в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70}

Жидкофазное окисление углеводородов молекулярным кислородом протекает по радикально-цепному механизму (схема 1). Одной из особенностей радикально-цепного окислительного процесса является возможность его резкого замедления путем введения небольших количеств InH (реакция 7, схема 1). Введение в реакционный раствор добавок фуллерена C_{60} также приводит к уменьшению количества поглощенного кислорода (ΔV_{O_2}) (рис. 4) и к снижению начальной скорости поглощения кислорода при окислении кумола (W) (рис. 5).

Для оценки ингибирующей способности C_{60} определяли эффективную константу скорости ингибирования fk_7 , где f – стехиометрический коэффициент ингибитора, k_7 – константа скорости реакции пероксильных радикалов с ингибитором, используя известное уравнение 1:

$$F = \frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{fk_7[InH]}{\sqrt{2k_6W_i}} \quad (1)$$

где $[InH]$ – концентрация InH (моль·л⁻¹), W_0 и W – начальные скорости поглощения O_2 в отсутствие и в присутствии InH соответственно, W_i – скорость инициирования, F – параметр ингибирования.

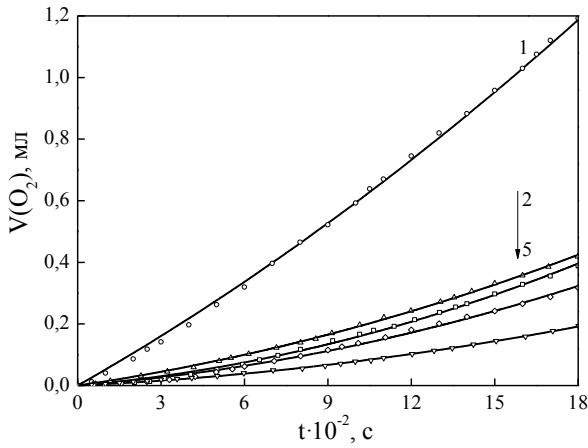


Рисунок 4 – Кинетические кривые поглощения O_2 при ингибировании фуллереном C_{60} окисления кумола: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-4}$; 3 – $2 \cdot 10^{-4}$; 4 – $3 \cdot 10^{-4}$; 5 – $4 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$, $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К.

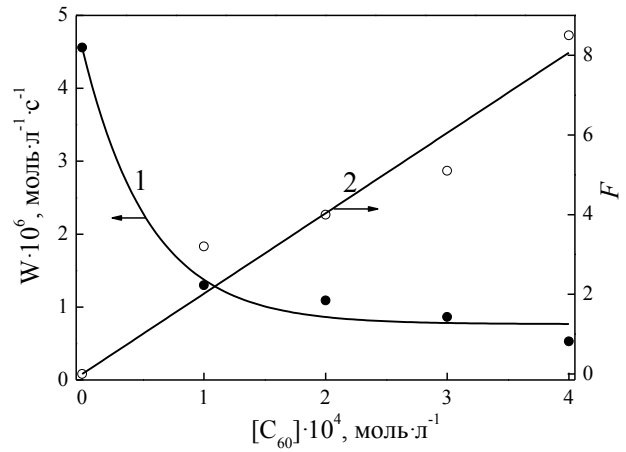


Рисунок 5 – Зависимости скорости поглощения O_2 при окислении кумола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации фуллерена C_{60} . $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $T = 343$ К.

В результате обработки экспериментальных данных по влиянию C_{60} на начальную скорость поглощения O_2 в координатах **уравнения 1** получена линейная зависимость (коэффициент корреляции $R = 0.97$) параметра ингибирования (F) от концентрации C_{60} . Из тангенса угла наклона этой прямой определено значение $fk_7(2k_6W_i)^{-0.5}$. Подставляя известную для кумилпероксильных радикалов величину k_6 (приведена в **табл. 1**) и заданную скорость инициирования W_i , получено значение эффективной константы скорости ингибирования фуллереном C_{60} окисления кумола $fk_7 = (1.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

С целью изучения влияния природы пероксильных радикалов на реакционную способность по отношению к фуллеренам было изучено влияние C_{60} на процесс окисления этилбензола (ЭБ), длина цепи окисления которого значительно меньше, чем для кумола.

Введение C_{60} в раствор при окислении ЭБ также вызывает заметное снижение скорости окисления. Величина $fk_7 = (2.0 \pm 0.3) \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, определенная в модельной реакции окисления ЭБ, не сильно отличается от $fk_7 = (1.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, полученной в реакции окисления кумола. Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакционная способность фуллерена C_{60} по отношению к пероксильным радикалам мало зависит от природы алкильного фрагмента пероксильного радикала. Этот вывод согласуется с результатами квантово-химических расчетов, 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} в раствор при окислении кумола или ЭБ также приводит к уменьшению количества поглощенного кислорода (**рис. 6**) и к снижению начальной скорости поглощения кислорода при окислении RH (**рис. 7**). В координатах **уравнения 1**

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 (табл. 1).

Таблица 1 – Эффективные константы скорости ингибирования fk_7 процесса окисления кумола и этилбензола фуллеренами C_{60} и C_{70}

Ингибитор	Кумол		Этилбензол	
	k_6 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	fk_7 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k_6 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	fk_7 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
C_{60}	$1.5 \cdot 10^4$ (343 К)	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$ (343 К)	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^3$
C_{70}		$(5.6 \pm 0.2) \cdot 10^3$		$(10.8 \pm 0.2) \cdot 10^3$

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} , например, по отношению к озону, карбанионам бис(диалкоксифосфорил)бромметана.

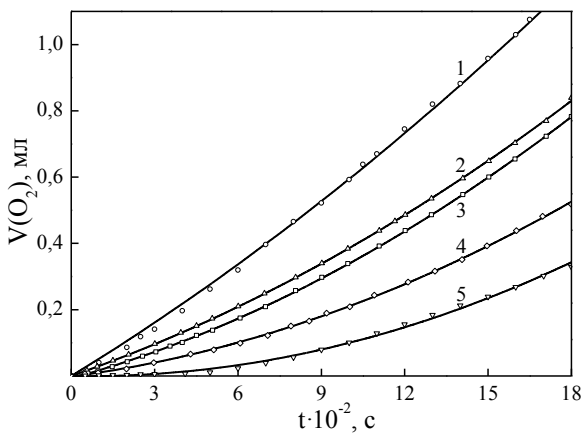


Рисунок 6 – Кинетические кривые поглощения O_2 при ингибировании фуллереном C_{70} окисления кумола: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $3 \cdot 10^{-5}$; 4 – $7 \cdot 10^{-5}$; 5 – $4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $T = 343$ К.

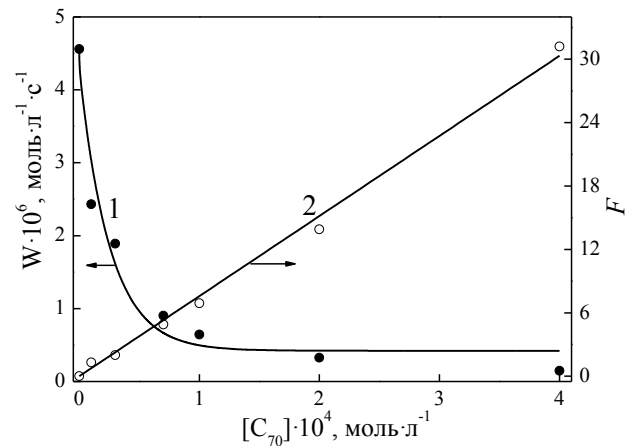


Рисунок 7 – Зависимости начальной скорости поглощения O_2 при окислении кумола W (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации фуллерена C_{70} . $W_i = 9 \cdot 10^{-8}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $T = 343$ К.

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 (см. рис. 4 и 6) и ЭБ в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} периоды индукции не наблюдаются. Поэтому для определения коэффициента ингибирования f был использован полулогарифмический метод обработки кинетических кривых, основанный на преобразовании кинетических кривых поглощения

кислорода в координатах $\Delta[\text{O}_2]^{-1}$ от $[\text{InH}]W_i^{-1}(t-t^0)^{-1}$, где t^0 – время достижения заданной глубины окисления $\Delta[\text{O}_2]$ в опыте без добавления InH. В результате преобразования экспериментальных данных в координатах обратных величин $\Delta[\text{O}_2]^{-1}-[\text{InH}]W_i^{-1}(t-t^0)^{-1}$ на начальных участках кинетических кривых получены линейные анаморфозы, из угла наклона которых найдена эффективность ингибирования a (**уравнение 2**), а из отрезка, отсекаемого прямой на ось абсцисс – значение f^{-1} . Подставляя известные данные в **уравнение 2** вычислены эффективные константы скорости ингибирования fk_7 . Средние значения величин fk_7 и f приведены в **таблице 2**.

$$a = \frac{fk_7}{k_2[\text{RH}]} - \frac{(k_6W_i)^{0.5}}{k_2[\text{RH}][\text{InH}]_0} \quad (2)$$

Как видно из **таблиц 1 и 2** эффективные константы скорости ингибирования fk_7 , полученные с использованием **уравнений 1 и 2**, 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^\bullet .

Таблица 2 – 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 1	Уравнение 2		Уравнение 3	
	$fk_7, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$fk_7, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	f	$k_7, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	f
C₆₀	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^3$	1.1	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^3$	1.1
C₇₀	$(5.6 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(5.9 \pm 0.2) \cdot 10^3$	3.2	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^3$	5.1

Принимая во внимание результаты волюметрического метода – $f_{\text{эксн}} = 1.1$ 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 $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ (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 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 C_{60} и C_{70} 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 углеводов, определения концентраций ингибиторов, измерения элементарных констант скоростей иницирования, ингибирования и т.д.

В настоящее время наиболее изученными являются закономерности ХЛ при окислении кумола, ЭБ и дифенилметана. Однако для исследования антиоксидантной активности слабых ингибиторов в большей степени подходит кумол. Принимая во внимание эти факты, нами также были изучены закономерности ингибирования фуллеренами C_{60} и C_{70} методом ХЛ на примере химически иницированного окисления кумола.

Нагревание раствора кумола ($4.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в бензоле до 343 К с одновременным барботированием кислорода не сопровождается свечением. Однако при добавлении в реакционный раствор инициатора АИБН возникает низкоинтенсивная ХЛ (далее ХЛ-1). Добавка в реакционный раствор хорошо флуоресцирующего 9,10-дибромантрацена (ДБА) приводит к многократному усилению свечения до максимальной интенсивности свечения $I_{\text{max}} = 1.4 \cdot 10^6$ (296 К) и $6.6 \cdot 10^7$ фотон $\cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{мл}^{-1}$ (343 К). Кинетические зависимости ХЛ-1 и усиленной добавками 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 ($\lambda_{\text{max}} = 430 \pm 20 \text{ нм}$) и спектра фотолюминесценции (ФЛ) ДБА в реакционном растворе ($\lambda_{\text{max}} = 419, 434, 461, 491 \text{ нм}$).

В момент добавления раствора C_{60} (или C_{70}) при окислении кумола (в присутствии ДБА) наблюдается резкий спад интенсивности ХЛ-2 ($I_{\text{ХЛ}}$), величина которого пропорциональна концентрации фуллерена (**рис. 8**).

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.

Для оценки эффективности ингибирования фуллеренами C_{60} и C_{70} определяли константу скорости ингибирования k_7 построением зависимостей отношения интенсивностей ХЛ без и в присутствии ингибитора (I_0/I) от $[C_{60}]_0$ и $[C_{70}]_0$ в растворе согласно **уравнению 3**.

$$(I_0/I)^{0.5} = 1 + k_7(k_6 W_i)^{-0.5} [InH] \quad (3)$$

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 ингибитора ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

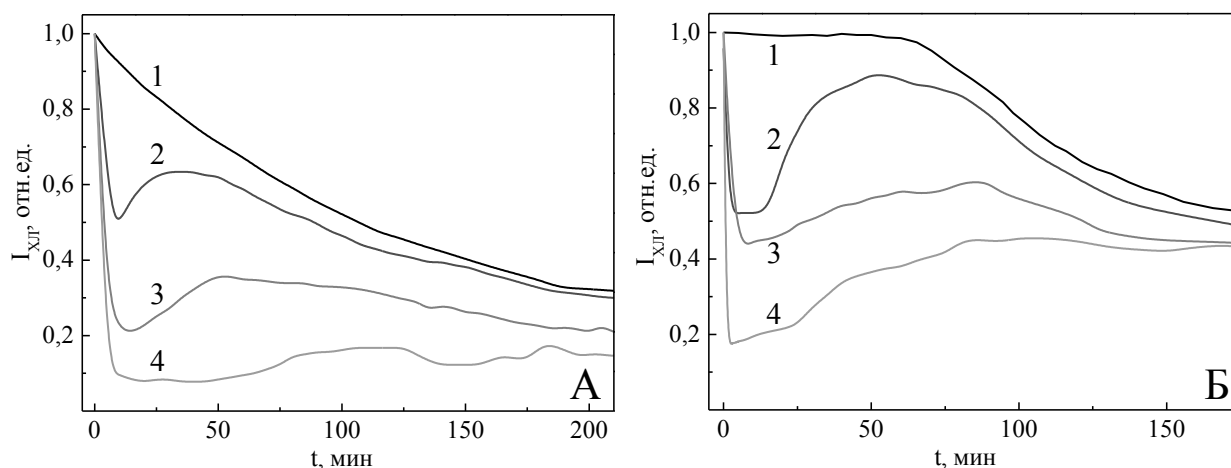


Рисунок 8 – Типичные кинетические кривые ХЛ-2 при инициированном АИБН окислении кумола ($4.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) кислородом в растворе бензола (5 мл) без и в присутствии добавок фуллеренов C_{60} (А) и C_{70} (Б). $[C_{60}]_0$: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $3 \cdot 10^{-5}$; 4 – $9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

На основе обработки экспериментальных данных по изучению влияния фуллеренов на кинетику ХЛ-2 (рис. 9) в координатах уравнения 3 получены линейные зависимости ($R \geq 0.98$) $(I_0/I)^{0.5} - [C_{60}]_0$ ($[C_{70}]_0$), из тангенса угла наклона которых сначала определены значения $k_7(k_6W_i)^{-0.5}$, а затем k_7 (табл. 2).

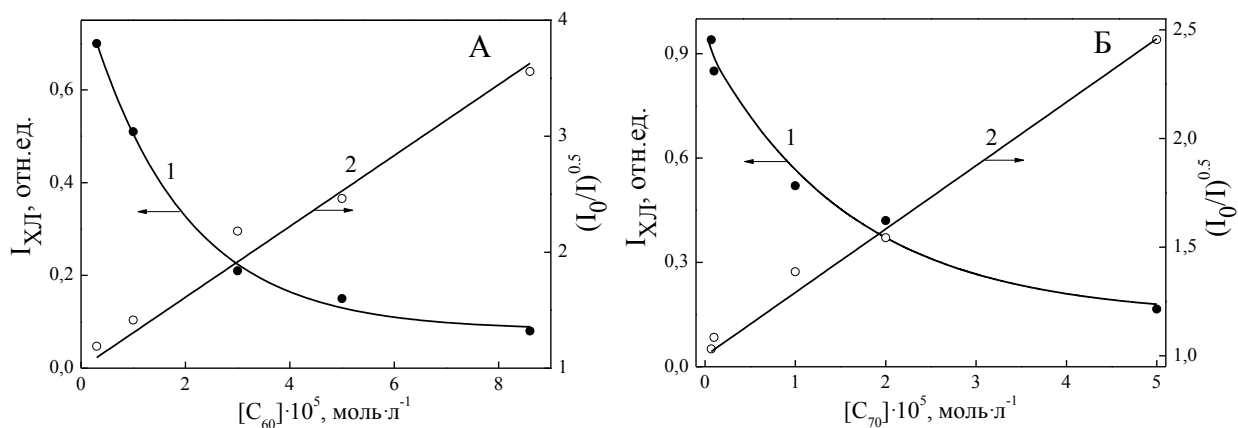


Рисунок 9 – Зависимость интенсивности ХЛ-2 от концентрации фуллеренов C_{60} (А) и C_{70} (Б) в координатах $I_{ХЛ} - [\text{InH}]$ и $(I_0/I)^{0.5} - [\text{InH}]$.

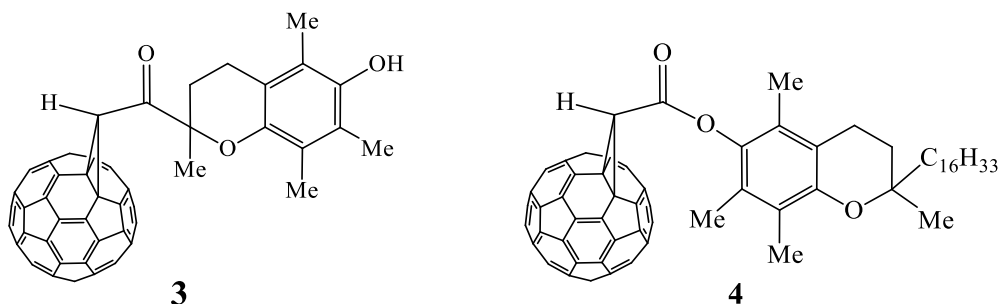
Как видно из таблицы 2 эффективные константы скорости ингибирования k_7 , измеренные методом ХЛ, для фуллеренов C_{60} и C_{70} равны. Однако стехиометрические коэффициенты ингибирования f , рассчитанные как отношение эффективных констант скорости ингибирования fk_7/k_7 , для двух фуллеренов, сильно отличаются и удовлетворительно согласуются со значениями f , оцененными по кинетическим кривым поглощения кислорода. 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 углеводов, чем фуллерен C_{60} .

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

Одними из самых эффективных и широко известных антиоксидантов являются природный (жирорастворимый) α -токоферол и его синтетический (водорастворимый) аналог – тролокс. Фуллерены C_{60} и C_{70} 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 определенный интерес представляет исследование влияния строения аддуктов фуллеренов на их реакционную способность по отношению к радикалам ROO^{\bullet} , генерирующимся при жидкофазном окислении углеводов.

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 и α -токоферола.



Эти аддукты – [2H-хромен-2''-ил]карбонилфуллероциклопропаны (далее **3** и **4** соответственно) синтезированы² 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.

Введение в реакционный раствор аддуктов **3** и **4** в бензоле приводит к уменьшению количества поглощенного кислорода и к снижению начальной скорости поглощения кислорода при окислении кумола. 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** (табл. 3).

² А.Р. Туктаров, Л.Л. Хузина, У.М. Джемилев // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 4. – С. 648-652.

Таблица 3 – Эффективные константы скорости ингибирования fk_7 и стехиометрические коэффициенты ингибирования f , полученные при окислении кумола в присутствии циклоаддуктов **3**, **4** согласно уравнениям 1 и 2

Ингибитор	$fk_7, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		f
	по уравнению 1	по уравнению 2	
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

Из данных таблиц 2 и 3 видно, что производные фуллерена более эффективно замедляют скорость окисления кумола, чем исходный фуллерен C_{60} , и несколько менее эффективны, чем фуллерен C_{70} . Также 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 **3** и **4** (рис. 10). 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 OH 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**.

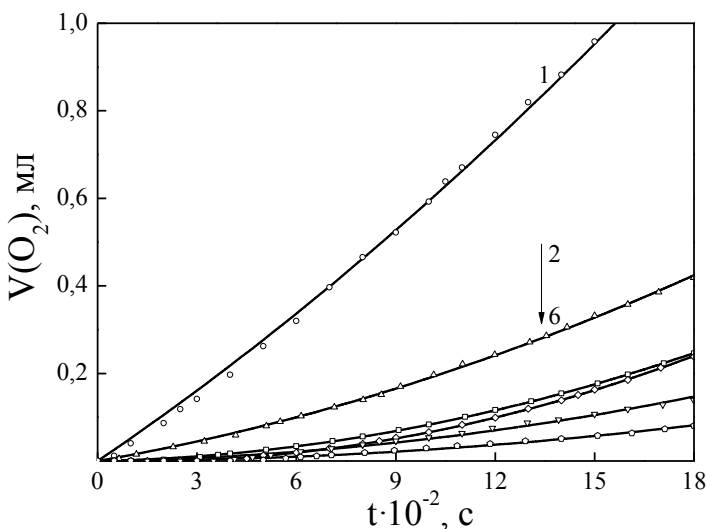


Рисунок 10 – Кинетические кривые поглощения O_2 при инициированном АИБН окислении кумола в отсутствие добавок (1) и в присутствии ингибиторов (2-6).

2 – C_{60} ; 3 – аддукт **3**; 4 – аддукт **4**; 5 – тролокс; 6 – α -токоферол.

$W_i = 9 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 343 \text{ К}$,
 $[InH]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Несмотря на более низкую ингибирующую способность аддуктов **3**, **4** могут быть перспективны благодаря липофильности фуллеренов, 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. 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**), полученный нами при инициированном окислении кумола в присутствии C_{60} , и сложный пероксид $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$,³ синтезированный при каталитическом разложении гидропероксида кумола в присутствии катализатора распада $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ и фуллерена C_{60} (реакция **2**, схема **3**). Тетракиспероксид $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ 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 $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ и $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ доказана с применением ВЭЖХ и масс-спектрометрии (ESI), для пероксида $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ также зарегистрированы высоко разрешенные 1H и ^{13}C ЯМР-спектры.

Нагревание $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ и $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ (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. В этой связи, исследования устойчивости и реакционной способности фуллереновых пероксидов $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ и $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ были продолжены с добавками сильного одноэлектронного окислителя –

³ Пероксид $C_{60}(O)(OOBu^t)_4$ любезно предоставлен проф. Liangbing Gan (КНР, Пекинский университет)

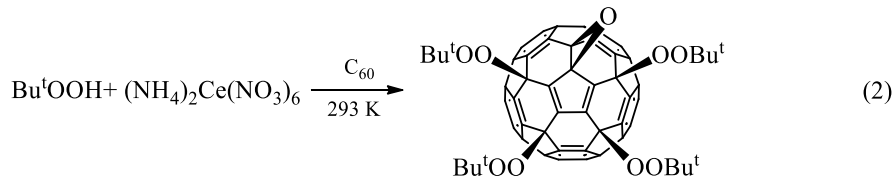
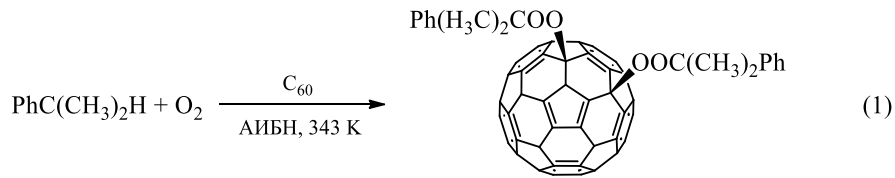


Схема 3 – Схема образования пероксидов фуллерена C_{60} .

церий-аммоний нитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, промотирующего разложение разных по природе пероксидов. 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ наблюдается низкоинтенсивная ХЛ, которая значительно усиливается небольшими добавками ДБА. Аналогичная система «Пероксид– $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ – C_6H_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, 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 « $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – C_6H_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,⁴ 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 иницированном окислении кумола $\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$ молекулярным кислородом. В результате из реакционного раствора выделены и спектральными методами охарактеризованы биспероксид $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ (выход 78 %) ⁵ и моноэпоксид фуллерена C_{60}O (16 %). Таким образом, на основании анализа полученных результатов и литературных данных предложена следующая вероятная **схема 4** иницированного (АИБН) окисления углеводородов RH молекулярным кислородом в присутствии C_{60} , согласно которой за эффект ингибирования фуллереном процессов окисления углеводородов ответственны реакции пероксильных радикалов ROO^\bullet с фуллереном C_{60} (**реакция 7, схема 4**), $^\bullet\text{C}_{60}\text{OOR}$ (**реакция 8, схема 4**) и C_{60}O (**реакция 10, схема 4**). Важно отметить, что в условиях жидкофазного окисления углеводородов при высокой концентрации растворенного кислорода ($\geq 10^{-3}$ моль·л⁻¹) алкильные радикалы R^\bullet не

⁴ R. G. Bulgakov, D. R. Gazeeva, D. I Galimov // J. Lumin. – 2017. – V. 183. – P. 159–165.

⁵ Выходы соединений приведены в расчёте на прореагировавший фуллерен C_{60} .

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.

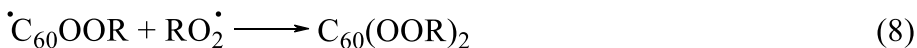
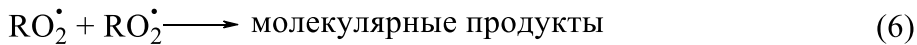
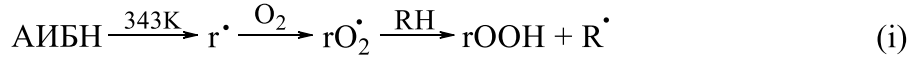


Схема 4 – Вероятная схема инициированного окисления углеводородов RH в присутствии фуллерена C₆₀.

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 4**) и $\cdot\text{C}_{60}(\text{O})\text{OOR}$ (**реакция 11, схема 4**) 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 4**). 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 C₆₀, 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 $\cdot\text{C}_{60}\text{OOR}$ 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 волнометрии 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 $\text{C}_{60}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$ и C_{60}O .
4. Установлено, что 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, и разлагаются под действием ультрафиолетового излучения ($\lambda_{\text{max}} = 355 \div 360$ нм).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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** // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 10. – С. 2070–2072.
2. 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 // Вестник Башкирского университета. – 2012. – Т. 17. – №4. – С. 1671-1676.
3. Bulgakov, R.G. Addition of the peroxy radicals $\text{RO}_2\cdot$ 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** // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2013. – V. 21. – Is. 10. – P. 869–878.

4. Булгаков, Р.Г. Синтез и антиоксидантная активность циклоаддуктов фуллерена C_{60} с diazo-производными тролокса и токоферола / Р.Г. Булгаков, **Д.Р. Газеева**, А.Р. Туктаров, Л.Л. Хузина, Д.И. Галимов, У.М. Джемилев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 11. – С. 2389–2393.
5. **Газеева, Д.Р.** Изучение ингибирующего действия фуллерена C_{60} на радикально-цепное окисление кумола и этилбензола / **Д.Р. Газеева**, Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков // Всероссийская научная конференция: «Актуальные проблемы химии. Теория и практика». – г. Уфа. – 2010. – С. 36.
6. Galimov, D.I. Reactivity of C_{60} fullerene towards peroxy radicals generated in initiated oxidation of hydrocarbons / D.I. Galimov, **D.R. Gazeyeva**, D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov // International Conference «Advanced Carbon Nanostructures IWFAC – 2011». – St. Petersburg. – 2011. – P. 250.
7. Мухамедьярова, Р.К. Кинетические закономерности ингибирования фуллереном C_{60} и его производными процесса окисления кумола / Р.К. Мухамедьярова, **Д.Р. Газеева** // 50-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс». – г. Новосибирск. – 2012. – С.10.
8. **Газеева, Д.Р.** Спектральный анализ продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с радикальными интермедиатами окисления кумола / **Д.Р. Газеева**, Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков // XXII Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 100-летию со дня рождения А. А. Тагер. – г. Екатеринбург. – 2012. – С. 318.
9. **Газеева, Д.Р.** Антиоксидантная активность аддуктов фуллерена C_{60} с тролоксом и ацетатом токоферола в реакции инициированного жидкофазного окисления изопропилбензола / **Д.Р. Газеева**, Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков // Всероссийский молодежный форум «Я – молодой ученый». – г. Уфа. – 2013. – С. 58.
10. **Газеева, Д.Р.** Механизм ингибирования фуллереном C_{60} процесса окисления кумола / **Д.Р. Газеева**, Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков // XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. – г. Москва. – 2014. – С. 60.
11. **Газеева, Д.Р.** Пероксиды фуллерена – основные продукты ключевой реакции ингибирования фуллереном C_{60} процессов окисления углеводородов / **Д.Р. Газеева**, Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков // II научно-техническая конференция магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Химия в федеральных университетах». – г. Екатеринбург. – 2014. – С. 41.
12. **Газеева, Д.Р.** 1,4-биспероксид фуллерена – основной продукт взаимодействия фуллерена C_{60} с радикальными интермедиатами инициированного окисления изопропилбензола / **Д.Р. Газеева**, Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков // VIII всероссийская научная интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». – г. Уфа. – 2014. – С. 24.
13. **Газеева, Д.Р.** Изучение антиоксидантной активности фуллеренов C_{60} , C_{70} и циклоаддуктов фуллерена C_{60} при жидкофазном окислении кумола / **Д.Р. Газеева**, Д.И. Галимов // XV Всероссийская молодёжная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». – г. Санкт-Петербург. – 2014. – С. 51.