

УДК 541.14:547.551.2

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТА В РЕАКЦИИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

© И. В. Сафарова, Г. М. Шарипова\*, Э. Ф. Нугуманова, А. Я. Герчиков

*Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

Тел./факс: +7 (347) 273 67 27.

\*Email: gulnaz-sharipova@list.ru

*В настоящей работе изучены кинетические закономерности реакции окисления этилбензола, ингибированного добавками фуллерена. Определены константа скорости реакции обрыва цепи на ингибиторе и активационные параметры этой реакции.*

**Ключевые слова:** фуллерен, кинетика, константа скорости, активационные параметры.

### Введение

Фуллерены проявляют широкий спектр свойств, перспективных как в качестве новых материалов, так и в качестве биологически активных веществ [1–3]. В частности, они проявляют полупроводниковые свойства, катализируют синтез искусственных алмазов, улучшают свойства смазочных масел, а также обладают биологической активностью. Одной из важнейших характеристик биологической активности веществ является их эффективность в качестве антиоксидантов. Для ряда органических соединений эта характеристика исследована. В то же время, в научной литературе существуют разные мнения по поводу природы и эффективности антиокислительного действия фуллеренов [4–12]. В связи с этим в настоящей работе на примере модельной реакции инициированного окисления этилбензола изучены кинетические характеристики фуллерена C<sub>60</sub> в качестве антиоксиданта.

### Экспериментальная часть

Эффективность антиокислительного действия фуллерена C<sub>60</sub> изучали по скорости его расходования в окисляющемся этилбензоле методом кинетической спектрофотометрии (спектрофотометр Shimadzu UV-2450PC) в стандартных условиях: T = 348 K, скорость инициирования V<sub>i</sub> = 2 · 10<sup>-7</sup> M/c, инициатор – азодизобутиронитрил (АИБН). Скорость инициирования рассчитывали по уравнению V<sub>i</sub> = k<sub>i</sub>[АИБН], где k<sub>i</sub> – константа скорости инициирования, с<sup>-1</sup>. При расчете скорости инициирования полагали, что k<sub>i</sub> = 2ek<sub>p</sub>, где k<sub>p</sub> – константа скорости распада АИБН, e – вероятность выхода радикалов в объем, которую принимали равной 0.5. Для константы скорости реакции распада принимали значение, приведенное в [13, 14], для циклогексанола lgk = 17.70 – 35000/θ с<sup>-1</sup>, θ = 4.575 · T кал/моль, k<sub>p</sub><sup>348 K</sup> = k<sub>i</sub> = 5.21 · 10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup>.

Этилбензол очищали по известной методике [15], фуллерен C<sub>60</sub> (ЗАО «Фуллерен-Центр» г. Нижний Новгород, 99%) использовали без дополнительной очистки. АИБН предварительно перекристаллизовывали по методике [16].

Реакцию проводили в термостатируемой кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. В качестве примера на рис. 1 приведен УФ спектр C<sub>60</sub>.

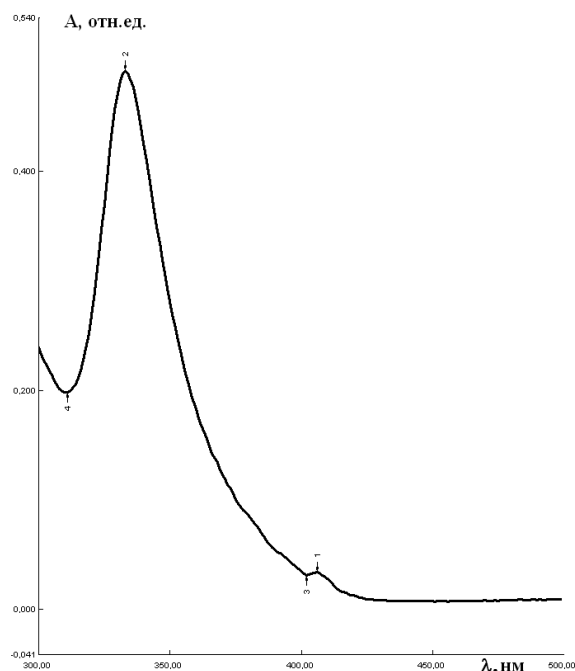


Рис. 1. Спектр фуллерена C<sub>60</sub> в этилбензоле, [C<sub>60</sub>]<sub>0</sub> = 6.9 · 10<sup>-6</sup> M.

В изученном интервале концентраций фуллерена [C<sub>60</sub>] = 6.9 · 10<sup>-6</sup> – 3.5 · 10<sup>-5</sup> M связь оптической плотности с его концентрацией удовлетворяет закону Бугера-Ламберта-Бера (рис. 2, R = 0.98), согласно которому найдено значение коэффициента экстинкции ε = (67554 ± 8782) л/(моль·см), которое использовали в дальнейших расчетах. Отметим, что найденное нами значение ε близко к значениям, найденным разными авторами [17–19].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Кинетику расходования фуллерена изучали методом сканирования во времени его спектров в диа-

пазоне длин волн  $\lambda = 300\text{--}500$  нм, что позволяет отследить возможность изменения строения спектра в ходе реакции. Отметим, что в интервале переменных условий реакции (время реакции, начальные концентрации, температура) структура спектра практически не менялась, на основании чего можно заключить, что продукты окисления субстрата и фуллерена не вносят заметного вклада в величину оптической плотности. При этом, изменения концентрации фуллерена фиксировали по изменению его оптической плотности на максимуме поглощения при  $\lambda = 333$  нм.

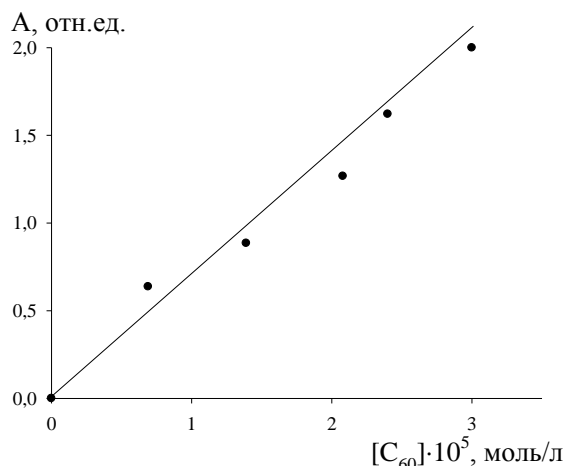


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от начальных концентрации введенных добавок фуллерена  $C_{60}$ .

Кинетические закономерности реакции изучали по начальным скоростям расходования фуллерена  $V_0$ . Для определения  $V_0$  экспериментальные кривые расходования фуллерена аппроксимировали эмпирической функцией

$$[C_{60}] = a_1 e^{-b_1 t} + a_2 e^{-b_2 t} + c, \quad (1)$$

где  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  и  $c$  – параметры, подбираемые итерационным методом.

По найденным значениям  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  вычисляли  $V_0$  по формуле:

$$V_0 = -d[C_{60}]/dt = a_1 b_1 + a_2 b_2, \quad (2)$$

Было установлено, что зависимость начальной скорости расходования фуллерена  $V_0$  от концентрации ингибитора носит линейный характер (рис. 3,  $R = 0.98$ ), что соответствует первому порядку реакции по концентрации фуллерена.

На основании этой зависимости, используя уравнение (3), которое справедливо в случае малых концентраций добавок, когда сохраняется цепной режим окисления [14]:

$$V = -\frac{d[InH]}{dt} = \frac{k_{in}}{\sqrt{2k_6}} [C_{60}] \sqrt{V_i} \quad (3)$$

где  $2k_6 = 4 \cdot 10^7$  [20] – константа скорости рекомбинации двух  $RO_2^*$  радикалов,  $k_{in}$  – константа скорости обрыва цепи окисления на молекуле фуллерена,  $[C_{60}]$  – концентрация вводимых добавок фуллерена  $C_{60}$ ,

было рассчитано значение  $k_{in} = (6.5 \pm 1.2) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , которое оказалось близким к литературному [5, 10].

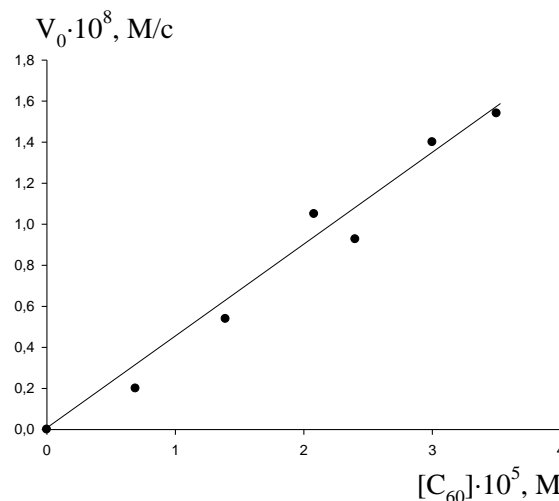


Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления этилбензола от начальной концентрации введенных добавок фуллерена  $C_{60}$ ,  $V_i = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M/c}$ , 348 К.

В интервале температур 338–363 К была изучена температурная зависимость константы скорости модельной реакции инициированного окисления этилбензола в присутствии ингибитора (скорость инициирования  $V_i = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M/c}$ , инициатор – АИБН) и получена удовлетворительная аррениусовская зависимость (табл. 1, рис. 4,  $R = 0.98$ ).

Таблица 1  
Зависимость начальной скорости расходования фуллерена  $C_{60}$  и константы скорости ингибирования от температуры

T, K	$V \cdot 10^9, \text{ M/c}$	$k_{in} \cdot 10^3, \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$
338	$3.8 \pm 0.5$	$4.6 \pm 0.4$
348	$4.9 \pm 0.7$	$5.9 \pm 0.1$
353	$5.3 \pm 0.7$	$6.3 \pm 0.4$
358	$6.1 \pm 0.8$	$6.9 \pm 0.3$
363	$6.3 \pm 0.9$	$7.2 \pm 0.2$

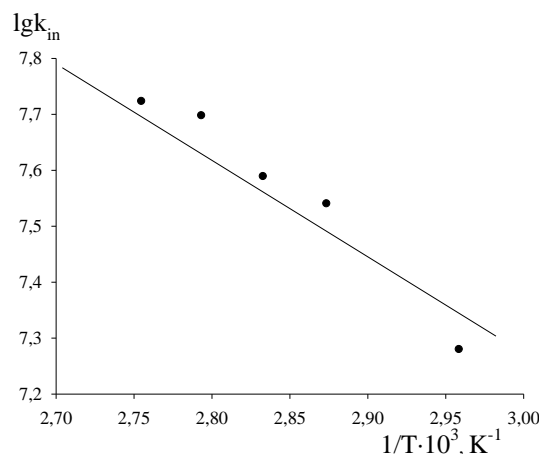


Рис. 4. Зависимость константы скорости ингибирования от обратной температуры.

Из данной зависимости определены активационные параметры реакции в виде энергии активации  $E = 42 \pm 6$  кДж/моль и предэкспоненциального множителя  $A = 14 \pm 2$  л/моль·с.

Полученные в ходе экспериментальных исследований данные позволяют охарактеризовать фуллерен  $C_{60}$  как достаточно слабый ингибитор жидкофазного окисления органических соединений, антиокислительная эффективность которого на порядок ниже хорошо известного антиоксиданта ионола [13].

Работа выполнена при поддержке проекта (код проекта: 299, 2014 г.), используемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ширинкин С. В., Волкова Т. О., Немова Н. Н. Перспективы использования фуллеренов в болезнях органов дыхания // Медицинские нанотехнологии. 2009. С. 112–115.
2. John J. Ryan, Henry R. Bateman, Stover A. et al. Fullerene nanoparticles inhibit the allergic response // The Journal of Immunology. 2007. Pp. 665–672.
3. Орлова М. А., Трофимова Т. П., Орлов А. П., Шаталов О. А., Наполов Ю. К., Свистунов А. А., Чехонин В. П. Противоопухолевая активность производных фуллерена и возможности их использования для адресной доставки лекарств // Новые направления медицинской науки. 2013. С. 83.
4. Д. И. Галимов, Д. Р. Газеева, Р. К. Мухамедьярова, Р. Г. Булгаков. Кинетические закономерности и механизм ингибирования фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  процесса окисления углеводородов // Вестник Башкирского университета. 2012. Т.17. №4. С. 1671–1676.
5. Галимов Д. И., Газеева Д. Р., Булгаков Р. Г. Реакционная способность фуллерена  $C_{60}$  по отношению к пероксильным радикалам, генерируемым при жидкофазном окислении кислородом кумола и этилбензола // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. №10. С. 2070–2072.
6. Zeinalov E. B., Allen N. S., Salmanova N. I. Radical scavenging efficiency of different fullerenes  $C_{60}$ – $C_{70}$  and fullerene soot // Polymer Degradation and Stability. 2009. Vol. 94. Pp. 1183–1189.
7. Ковтун Г. А., Каменева Т. М., Кочкян Р. О. Фуллерен  $C_{60}$  в обрыве цепей окисления органических соединений // Катализ и нефтехимия. 2003. Т. 11. С. 36–38.
8. Borghi R., Lunazzi L., Placucci G., Cerioni G., Plumitallo A. Photolysis of dialkoxo disulfides: A convenient source of alkoxy radicals for addition to the sphere of fullerene  $C_{60}$  // J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. Pp. 3327.
9. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С., Яхнов А. С., Дмитриев А. А., Денисова В. Н., Новикова М. А., Аникина Л. И., Домрачев Г. А. Изучение фуллеренов в качестве высокотемпературных антиоксидантов полиметилметакрилата и полистирола // Доклады Академии наук. 1998. Т. 363. С. 79–81.
10. Юмагулова Р. Х., Медведева Н. А., Якупова Л. Р., Колесов С. В., Сафиуллин Р. Л. Радикально-цепное окисление 1,4-диоксана и стирола в присутствии фуллерена  $C_{60}$  // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. №6. С. 749.
11. Булгаков Р. Г., Пономарева Ю. Г., Масленников С. И., Невядовский Е. Ю., Антипина С. В. О пассивности фуллерена  $C_{60}$  по отношению к пероксидным радикалам  $RO_2^*$  // Известия Академии Наук, Серия химическая. 2005. №8. С. 1807.
12. Enes R. F., Tome A. C., Cavaleiro J. A. S., Amorati R., Fumo M. G., Pedulli G. F., Volgimigli L. Synthesis and antioxidant activity of [60]fullerene-BHT conjugates // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. No. 17. Pp. 4646.
13. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. С. 712.
14. Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: ИФХЧ РАН, 1997. С. 268.
15. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. Москва: Издательство иностранной литературы, 1958. С. 294.
16. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. С. 751.
17. Bensasson R. V., Bienvenue E., Dellinger M. et al. // J. Phys. Chem. 1994. 98, No. 13. Pp. 3492–3500.
18. Грунькин И. Ф., Логинова Н. Ю. // Журнал общей химии. 2006. 76. С. 2000–2002.
19. Ю. Н. Биглова, В. В. Михеев, А. Г. Мустафин, В. А. Крайкин, С. А. Торосян, Колесов С. В., Мифтахов М. С. УФ спектроскопия монозамещенных производных 1,2-дигидро- $C_{60}$ -фуллеренов // Журнал структурной химии. 2012. Т. 53. №6. С. 1107.
20. Эммануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. Модельная реакция. Москва: Наука, 1984. С. 376.

Поступила в редакцию 25.02.2016 г.

## KINETIC CHARACTERISTICS OF FULLERENE C<sub>60</sub> AS ANTIOXIDANT IN REACTION OF INITIATED ETHYLBENZENE OXIDATION

© I. V. Safarova, G. M. Sharipova\*, E. F. Nugumanova, A. Ya. Gerchikov

*Bashkir State University  
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (347) 273 67 27.  
\*Email: gulnaz-sharipova@list.ru*

Fullerenes show a wide range of properties perspective both as new materials and as biologically active materials. In particular, they show semiconductor properties, catalyze synthesis of simulated diamonds, improve properties of grease oils, and possess biological activity. One of the most important characteristics of biological activity of substances is their effectiveness as antioxidants. For a number of organic compounds this characteristic is studied. Nowadays, there are different opinions in scientific literature on the nature and effectiveness of antioxidizing action of fullerene. In this regard, the antiradical properties of fullerene are studied in initiated ethylbenzene oxidation as a model reaction. The kinetics of the reactions of ethylbenzene oxidation at presence of additives of a fullerene was studied by kinetic photometry at the wavelength corresponding to the absorbance maximum of fullerene on a Shimadzu UV-2450PC spectrophotometer. The antioxidant activity of fullerene as inhibitors was evaluated. The antiradical activity of the compound is quantitatively characterized in terms of the rate constant of inhibition,  $k_{in}$ . Activation parameters of reaction fullerene with peroxy radical of ethylbenzene have been determined.

**Keywords:** fullerene, kinetics, rate constant, activation parameters.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

### REFERENCES

1. Shirinkin S. V., Volkova T. O., Nemova N. N. *Meditsinskie nanotekhnologii*. 2009. Pp. 112–115.
2. John J. Ryan, Henry R. *The Journal of Immunology*. 2007. Rr. 665–672.
3. Orlova M. A., Trofimova T. P., Orlov A. P., Shatalov O. A., Napolov Yu. K., Svistunov A. A., Chekhonin V. P. *Novye napravleniya meditsinskoi nauki*. 2013. Pp. 83.
4. D. I. Galimov, D. R. Gazeeva, R. K. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2012. Vol. 17. No. 4. Pp. 1671–1676.
5. Galimov D. I., Gazeeva D. R., Bulgakov R. G. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2011. No. 10. Pp. 2070–2072.
6. Zeynalov E. B., Allen N. S., Salmanova N. I. *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. Pp. 1183–1189.
7. Kovtun G. A., Kameneva T. M., Kochkanyan R. O. *Fulleren* Pp. 0 v obryve tsepei okisleniya organicheskikh soedinenii. *Kataliz i neftekhimiya*. 2003. Vol. 11. Pp. 36–38.
8. Borghi R., Lunazzi L., Placucci G., Cerioni G., Plumitallo A. J. *Org. Chem*. 1996. Vol. 61. Pp. 3327.
9. Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Yakhnov A. S., Dmitriev A. A., Denisova V. N., Novikova M. A., Anikina L. I., Domrachev G. A. *Doklady Akademii nauk*. 1998. Vol. 363. Pp. 79–81.
10. Yumagulova R. Kh., Medvedeva N. A., Yakupova L. R., Kolesov S. V., Safiullin R. L. *Kinetika i kataliz*. 2013. Vol. 54. No. 6. Pp. 749.
11. Bulgakov R. G., Ponomareva Yu. G., Maslennikov S. I., Nevyadovskii E. Yu., Antipina S. V. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya khimicheskaya*. 2005. No. 8. Pp. 1807.
12. Enes R. F., Tome A. C., Cavaleiro J. A. S., Amorati R., Fumo M. G., Pedulli G. F., Volgimigli L. *Chem. Eur. J*. 2006. Vol. 12. No. 17. Pp. 4646.
13. Denisov E. T. *Konstanty skorosti gomoliticheskikh zhidkofaznykh reaktsii* [The rate constants of homolytic liquid-phase reactions]. Moscow: Nauka, 1971. Pp. 712.
14. Denisov E. T., Azatyan V. V. *Ingibirovanie tsepykh reaktsii* [Inhibition of chain reactions]. Chernogolovka: IFKhCh RAN, 1997. Pp. 268.
15. Vaisberg A., Proskauer E., Riddik Dzh., Tups E. *Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svoystva i metody ochistki* [Organic solvents. Physical properties and purification methods]. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1958. Pp. 294.
16. Keil B. *Laboratornaya tekhnika organicheskoi khimii* [Laboratory technique of organic chemistry]. Moscow: Mir, 1966. Pp. 751.
17. Bensasson R. V., Bienvenue E., Dellinger M. et al. *J. Phys. Chem*. 1994. 98, No. 13. Pp. 3492–3500.
18. Grun'kin I. F., Loginova N. Yu. *Zhurnal obshchei khimii*. 2006. 76. C. 2000–2002.
19. Yu. N. Biglova, V. V. Mikheev, A. G. Mustafin, V. A. Kraikin, S. A. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 2012. Vol. 53. No. 6. Pp. 1107.
20. Emmanuel' N. M., Gal D. *Okislenie etilbenzola. Model'naya reaktsiya* [Oxidation of ethylbenzene. Model reaction]. Moscow: Nauka, 1984. Pp. 376.

*Received 25.02.2016.*