

## Пероксиды фуллерена – основные продукты ключевой реакции ингибирования фуллереном C<sub>60</sub> процессов окисления углеводов

Д.Р. Газеева,\* Д.И. Галимов, Р.Г. Булгаков

Институт нефтехимии и катализа РАН, Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141. Тел./факс: +7 (347) 284 27 50, [gazeevadilara@mail.ru](mailto:gazeevadilara@mail.ru)

Спектральными методами анализа установлено, что основным продуктом взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> с радикальными интермедиатами окисления углеводов (на примере кумола) является биспероксифуллерен C<sub>60</sub>(ООС(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>. Таким образом, показано, что ингибирование фуллереном C<sub>60</sub> процессов жидкофазного окисления обусловлено присоединением к каркасу фуллерена C<sub>60</sub> пероксильных радикалов RO<sub>2</sub><sup>•</sup>.

### Введение

Способность фуллеренов эффективно присоединять большое количество свободных радикалов по кратным связям С=С способствовала развитию нового направления в области радикальной химии фуллеренов – изучение их ингибирующих свойств. Так, известно<sup>1</sup>, что фуллерены и их производные способны ингибировать разные свободно-радикальные процессы окисления: термоокислительную деструкцию полимеров, жидкофазное окисление углеводов, перекисное окисление липидов и другие. Одной из главных проблем при изучении ингибирующего действия фуллеренов является установление элементарной реакции, ответственной за этот эффект. Литературные данные, касающиеся этой проблемы, весьма противоречивы<sup>1,2</sup> и связаны, с тем, что состав продуктов взаимодействия фуллеренов с радикальными интермедиатами окисления не исследовался. В связи с чем, главной целью данной работы явилось установление механизма ингибирования фуллереном C<sub>60</sub> процесса окисления углеводов путем идентификации методами ВЭЖХ, ЯМР-, ИК-, и масс-спектроскопии продуктов взаимодействия фуллерена с ключевыми интермедиатами (R<sup>•</sup>, RO<sup>•</sup>, RO<sub>2</sub><sup>•</sup>) окисления модельного субстрата – кумола.

### Результаты и обсуждение

Обычно факт вовлечения фуллерена в процесс ингибированного окисления углеводов доказывается по уменьшению количества поглощенного кислорода в присутствии фуллерена<sup>3-5</sup>. Нами найдено более наглядное подтверждение участия фуллерена в этом процессе. Методом ВЭЖХ установлено, что при иницированном АИБН окислении кумола в присутствии C<sub>60</sub> наблюдается существенное уменьшение концентрации C<sub>60</sub> (рис. 1). Так, при [C<sub>60</sub>]<sub>0</sub> = 2·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> концентрация C<sub>60</sub> уменьшается на 50% через 26 мин, а через 2 часа фуллерен C<sub>60</sub> практически полностью расходуется. В случае же [C<sub>60</sub>]<sub>0</sub> = 4·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> расход фуллерена за 1 час составляет всего лишь 30%, а за 2 часа – 40%. Кроме того, в спектрах ВЭЖХ наблюдается появление новых пиков продуктов реакции с t<sub>уд</sub> = 5.7 мин, 11.6 и 13.3 мин.

После полупрепаративной ВЭЖХ раствора, полученного после 2 ч окисления кумола в присутствии C<sub>60</sub> (3·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>), выделены три продукта: **1** (t<sub>уд</sub> = 5.7 мин), **2** (t<sub>уд</sub> = 11.6 мин), **3** (t<sub>уд</sub> = 13.3 мин). На основании анализа ЯМР <sup>13</sup>C, масс-спектров (MALDI TOF, S-matrix, RN) продукты **2** и **3** охарактеризованы как моно- C<sub>60</sub>O и диоксид C<sub>60</sub>(O)<sub>2</sub> соответственно.

Продукт **1** идентифицирован методами ИК-, ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) и масс-спектрометрии. Масс-спектр (ESI) положительных ионов

этого продукта содержит только один молекулярный пик, соответствующий иону с  $m/z$  1082 ( $M^+ + H + CH_3CN + H_2O$ ), где  $M - (PhMe_2COO)_2C_{60}$  (Рис. 2).

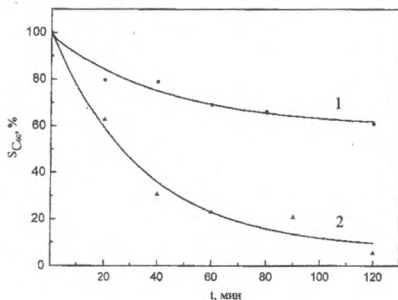


Рис. 1. Кинетика расходования фуллерена  $C_{60}$  при инициированном окислении кумола в бензоле. По оси ординат отложены значения площадей ВЭЖХ-пика фуллерена  $C_{60}$  ( $t_{уд} = 10.4$  мин).  $[C_{60}]_0$ : 1 —  $4 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $2 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $W_I = 9 \cdot 10^{-8}$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$ ,  $T = 343$  К

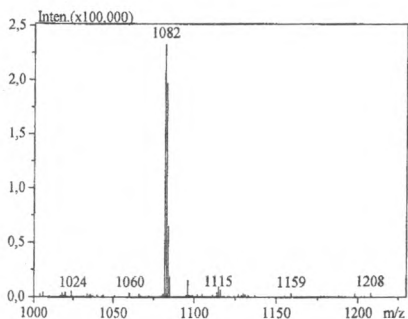


Рис. 2. Масс-спектр раствора **1** в  $CH_3CN/H_2O$  (9:1), полученный путем ESI-ионизации; область 1000 – 1230  $m/z$

В спектре ЯМР  $^1H$  продукта **1** наблюдается расщепление протонных сигналов для метильных групп (1.629 и 1.757 м.д.), что свидетельствует об неэквивалентности пространственного положения этих групп относительно бензольного кольца. Спектр ЯМР  $^{13}C$  продукта **1** содержит сигналы при 83.71 и 84.38 м.д., которые свидетельствуют о наличии связанной пероксидной группы с каркасом фуллерена  $C_{60}$ . Кроме этого,

образование пероксида фуллерена  $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$  также подтверждают данные ИК-спектроскопии. Так, 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.

Стоит отметить, что сигналы 83.71 и 84.38 м.д. в ЯМР-спектре продукта **1** близки к сигналам при 84.46 и 84.96 м.д. в спектре 1,4-изомера пероксида  $C_{60}(O)(OOC(CH_3)_2Ph)_4$ , полученного<sup>6</sup> в катализируемой переходными металлами реакции разложения гидропероксида  $Ph(CH_3)_2COOH$  в присутствии  $C_{60}$ . Учитывая, что сигналы  $sp^3$ -C атомов в ЯМР-спектрах 1,2-изомеров пероксидов фуллерена 1,2- $C_{60}(O)(OBU^1)_2$  регистрируются в более слабом поле<sup>7</sup> нами сделан вывод, что образующийся в нашей системе биспероксид  $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$  является 1,4-изомером.

Образование эпоксидов  $C_{60}(O)_{1-2}$  (**2**) в ходе ингибированного фуллереном окисления кумола можно объяснить термическим разложением пероксида  $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$  путем последовательного отщепления кумилалкоксильной группы  $Ph(CH_3)_2CO$  от  $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$ .

Таким образом, анализ продуктов взаимодействия фуллерена  $C_{60}$  с радикальными интермедиатами окисления кумола показал, что ингибирование фуллереном  $C_{60}$  процессов жидкофазного окисления органических соединений осуществляется за счет присоединения к каркасу фуллерена  $C_{60}$  пероксильных радикалов  $RO_2^{\cdot}$ .

## Экспериментальная часть

В работе применяли коммерческий фуллерит  $C_{60}$  (99.9 %), полученный в Институте МОХ им. Г. А. Разуваева (г. Нижний Новгород). Бензол марки «Хроматографически чистый» использовали без дополнительной очистки. Кумол очищали по методике<sup>8</sup>, а инициатор окисления  $\alpha, \alpha'$ -азобисизобутиронитрил (АИБН) – перекристаллизацией согласно<sup>9</sup>. Изучение состава продуктов реакции  $C_{60}$  с

радикальными интермедиами окисления проводили в бензоле (50 мл) на примере модельной реакции инициированного АИБН окисления кумола ( $[\text{Кумол}]_0 = 4.3$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[\text{АИБН}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,) при 343К в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> (11 мг,  $[\text{C}_{60}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>).

1,4-бис[(2-фенилпропан-2-ил)перокси][60]-фуллерен C<sub>60</sub>(ООС(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> (1)

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, 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. Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (100.62 МГц, CDCl<sub>3</sub>, 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, 68.07, 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. ИК спектр: 2983, 2927, 2855, 1730, 1496, 1448, 1380, 1364, 1266, 1217, 1152, 1103, 1075, 1030, 957, 909, 861, 761, 699, 666 см<sup>-1</sup>. УФ спектр (гексан): 263, 271, 278 нм. Масс-спектр ESI-MS (положительные ионы): m/z (отн.инт.) 1082 (100, M+H+CH<sub>3</sub>CN+H<sub>2</sub>O).

Найдено, %: С 91.44; О 6.25; Н 2.31. Вычислено, %: С<sub>78</sub>О<sub>4</sub>Н<sub>22</sub>: С 91.59; О 6.26; Н 2.15.

## Библиографический список

1. R. G. Bulgakov, D. I. Galimov, U. M. Dzhemilev, *Russ. Chem. Rev.*, **2014**, *83*, 677.
2. R. G. Bulgakov, D. I. Galimov, D. R. Gazeeva, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **2013**, *21*, 869.
3. E. B. Zeynalov, N. S. Allen, N. I., *Polymer Degr. and Stab.*, **2009**, *94*, 1183.
4. G. A. Kovtun, T. M. Kameneva, R. O. Kochkanjan, *Kataliz i neftehimija, Int. Ed.*, **2003**, *11*, 36.
5. R. F. Enes, A. C. Tome, J. A. S. Cavaleiro, R. Amorati, M. G. Fumo, G. F. Pedulli and L. Valgimigli, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4646.
6. L. Gan, Sh. Huang, X. Zhang, A. Zhang, B. Cheng, H. Cheng, X. Li, G. Shang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13384.
7. S. Huang, Z. Xiao, F. Wang, L. Gan, X. Zhang, X. Hu, S. Zhang, M. Lu, Q. Pan, L. Xu, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 2442.
8. A. Vajsberg, Je. Proskaujer, G. Riddik, Je. Tups, *Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svoystva i metody ochistki [Organic solvents]*, Izdatel'stvo inostranoj literatury, Moscow, **1958**, 520 pp. (in Russian).
9. V. A. Beljakov, R. F. Vasil'ev, G. F. Fedorova, *Himija vysokih jenergij, Int. Ed.*, **1978**, *12*, 247.