

УДК 541.127/127.4:547.689

## ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО МАЛЕОПИМАРИМИДНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ, НА КИНЕТИКУ ЖИДКОФАЗНОГО РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

© 2019 г. Л. Р. Якупова<sup>1</sup>, \*, И. М. Сахаутдинов<sup>1</sup>, Р. Н. Маликова<sup>1</sup>, Р. Л. Сафиуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054, Россия

\*E-mail: jkupova@anrb.ru

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

После доработки 08.06.2018 г.

Принята к публикации 14.09.2018 г.

В модельной системе инициированного радикально-цепного окисления этилбензола исследовано влияние на кинетику поглощения кислорода производных фуллерена C<sub>60</sub>, содержащих малеопимариимидные фрагменты. Изученные соединения проявили себя как ингибиторы радикально-цепного окисления. Для всех производных фуллерена с малеопимариимидными заместителями отмечена значительная длительность их ингибирующего действия. Измерены константы скорости ингибирования  $fk_7$ . Показано, что введение в молекулу фуллерена малеопимариимидного заместителя не только не снижает антирадикальную активность фуллерена, а даже увеличивает ее до  $fk_7 = 1 \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> (333 К).

**Ключевые слова:** этилбензол, радикально-цепное окисление, константа скорости реакции, производные фуллерена, пероксильный радикал

**DOI:** 10.1134/S0453881119010143

В ходе исследования физико-химических свойств фуллерена C<sub>60</sub> установлено, что они являются акцепторами как алкильных, так и пероксильных радикалов [1–4]. Основным преимуществом использования фуллерена в качестве медицинского антиоксиданта является его способность локализоваться внутри клетки в митохондриях и других компонентах, где в пораженных состояниях происходит образование свободных радикалов [5]. Существует мнение, что взаимодействие фуллерена с радикалами может быть каталитическим процессом. Другими словами, на поверхности молекулы фуллерена могут происходить реакции рекомбинации или диспропорционирования радикалов. Сам фуллерен при этом практически не расходуется. Благодаря этому свойству фуллерен считается наиболее эффективным акцептором радикалов [5, 6]. Константа скорости взаимодействия фуллерена с алкильными радикалами составляет  $1 \times 10^7$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [7–9].

Меньше внимания уделено изучению реакции фуллерена с пероксильными радикалами, хотя в случае перекисного окисления последние играют более важную роль. Количественные данные о взаимодействии пероксильных радикалов с фуллереном не многочисленны (табл. 1). Установлено, что константа скорости взаимодействия фул-

лерена с пероксильными радикалами в зависимости от строения последних лежит в интервале 300–10000 л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Очень мало изучены в качестве ингибиторов окисления производные фуллерена. В то же время показано, что производные фуллерена C<sub>60</sub>, содержащие сахарный заместитель, способны ингибировать перекисное окисление липидов в плазме человека [4]. В связи с этим исследование кинетики жидкофазного радикально-цепного окисления органических соединений в присутствии производных фуллерена представляет интерес.

Интенсивное изучение биологической активности растительных терпенов и их производных свидетельствует о перспективности использования этого класса природных соединений для создания лекарственных препаратов. Большой интерес вызывает аддукт левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом – малеопимаровая кислота [18–20]. В настоящей работе рассмотрено влияние производных фуллерена C<sub>60</sub>, содержащих малеопимариимидные фрагменты, на кинетику жидкофазного радикально-цепного окисления этилбензола, протекающего с участием пероксильных радикалов [21]. Серия изученных производных фуллерена отличается хорошей растворимостью в органических растворителях 0.2–0.4 г/мл [22].

**Таблица 1.** Реакционная способность фуллерена C<sub>60</sub> по отношению к пероксильным радикалам (ROO•)

Фуллерен	ROO•	T, К	k <sub>7</sub> , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	f	Лит. ссылка
C <sub>60</sub>	PhCH(OO•)OH	323	284	2–2.3	[7]
C <sub>60</sub>	PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OO•	303	310	–	[8]
Производные C <sub>60</sub> с ионолом	PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OO•	303	(6.7–8.2) × 10 <sup>3</sup>	2	
C <sub>60</sub>	(O)P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OO•	323	9 × 10 <sup>3</sup>	5.4	[10]
Производные C <sub>60</sub> с сахаром*	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH(OO•)COOH	310	4.6 × 10 <sup>3</sup> (C <sub>60</sub> -1S)	–	[4]
			8.0 × 10 <sup>3</sup> (C <sub>60</sub> -2S)		
C <sub>60</sub>	PhCH(OO•)CH <sub>3</sub>	343	2.0 × 10 <sup>3</sup>	–	[11]
	PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OO•		1.3 × 10 <sup>3</sup>		
C <sub>60</sub>	PhCH(OO•)CH <sub>3</sub>	343	2.0 × 10 <sup>3</sup>		[12, 13]
	PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OO•		0.9 × 10 <sup>3</sup>		
C <sub>70</sub>	PhCH(OO•)CH <sub>3</sub>		10.8 × 10 <sup>3</sup>		
	PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OO•		5.6 × 10 <sup>3</sup>		
C <sub>60</sub>	O(CH <sub>2</sub> C(H)OO•) <sub>2</sub> O	333	2.4 × 10 <sup>4</sup>	1.8	[9]
	PhC(CH <sub>2</sub> )OO•		1.2 × 10 <sup>3</sup>	2.1	
C <sub>60</sub>	PhCH(OO•)OH	323	1.4 × 10 <sup>2</sup>	–	[14]
Производные C <sub>60</sub> с тио- феновым заместителем			12.6 × 10 <sup>2</sup>	2.1	
C <sub>60</sub>	O(CH <sub>2</sub> C(H)OO•) <sub>2</sub> O	348	2 × 10 <sup>4</sup>	0.5	[15]
C <sub>60</sub>	PhCH(OO•)CH <sub>3</sub>	338	4.6 × 10 <sup>3</sup>	–	[16]
C <sub>60</sub>	O(CH <sub>2</sub> C(H)OO•) <sub>2</sub> O	348	6.56 × 10 <sup>4</sup> (расчет) 1.8 × 10 <sup>4</sup> (экспер.)	–	[17]

\* C<sub>60</sub>-1S и C<sub>60</sub>-2S – аддукты фуллерена с сахаром (S – sugar).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилбензол (ЭБ) очищали по методике, описанной в работе [21]. 2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) и хлорбензол очищали согласно [23]. Производные фуллерена **1–8** (C<sub>60</sub>) (табл. 2) получали и очищали по известной методике [24–26]. Физико-химические характеристики производных фуллерена **1–8** (табл. 2) соответствовали литературным данным [22, 24].

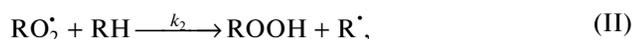
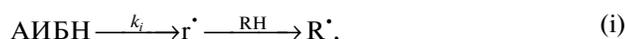
В качестве инициатора использовали АИБН. Скорость иницирования рассчитывали по формуле:  $w_i = 2ek_p[\text{АИБН}]$ , где  $k_p$  – константа скорости распада АИБН в этилбензоле,  $2e$  – вероят-

ность выхода радикалов в объем. При проведении расчетов использовали величины  $\lg k_p = 15.4 - (130.6/\theta)$  [с<sup>-1</sup>], где  $\theta = 2.303RT \times 10^{-3}$  кДж/моль,  $2e = 1.2$  [27].

Этилбензол окисляли кислородом воздуха при температуре 333 К в стеклянном реакторе, в который загружали этилбензол и раствор инициатора в хлорбензоле, термостатировали несколько минут, добавляли ингибитор в растворе этилбензола и затем следили за поглощением кислорода с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [28].

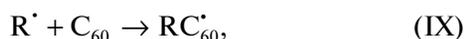
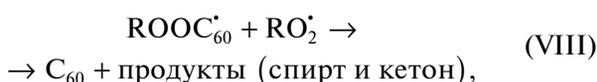
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкофазное окисление этилбензола в условиях нашего эксперимента (333 К,  $w_i = 4.4 \times 10^{-8}$  моль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>) протекало по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи [21, 29]:



\* Нумерация реакций соответствует традиционной схеме жидкофазного окисления углеводородов.

Введение в окисляющийся субстрат производного фуллерена (C<sub>60</sub>) приводит к снижению скорости поглощения кислорода (рис. 1). В отдельном опыте было показано, что имид малеопимаровой кислоты не влияет на скорость окисления этилбензола в условиях эксперимента. Полученные данные можно объяснить расходом радикалов по реакциям (VII) и (XI):



Реакции (VII)–(X) предложены на основании данных о способности фуллерена присоединять как алкильный, так и пероксильный радикал [1, 2, 4, 6, 8, 9, 17, 30]. Однако было показано, что образующиеся при окислении 1,4-диоксана и этилбензола алкильные радикалы преимущественно взаимодействуют с кислородом [9, 12, 13]. Поэтому в дальнейшем реакции (IX) и (X) в настоящей работе не рассматривали.

На рис. 1 видно (ср. кривые 1 и 3), что стехиометрический коэффициент ингибирования ( $f$ )  $f > w_i \tau / [\text{InH}] = 4.4 \times 10^{-8} \times 18000 / (4.7 \times 10^{-5}) = 16$ . Следовательно, наблюдается многократный обрыв цепи. На рис. 2 представлена кинетическая кривая поглощения кислорода, соответствующая опыту, который проводили в течение 5.6 ч. В этом случае длительность индукционного периода составила примерно 7500 с. Следовательно, можно предположить, что для соединения 4 стехиометрический коэффициент ингибирования  $f \approx 13$ . (Известно, что молекула фуллерена содержит 30 двойных связей [31]. Бензильные радикалы реагируют с C<sub>60</sub>, образуя радикальные и нерадикаль-

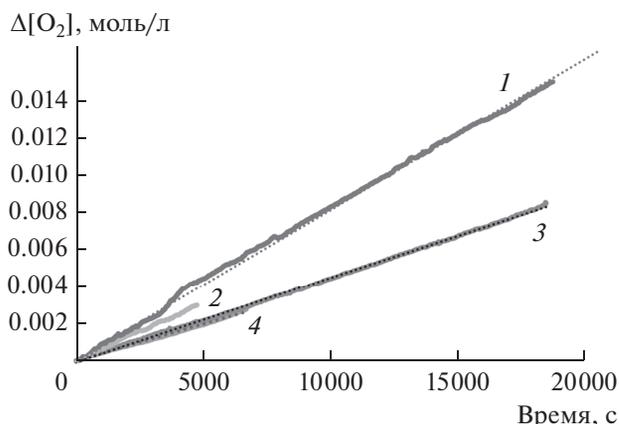


Рис. 1. Окисление этилбензола в отсутствие ингибитора (1) и в присутствии производных фуллерена: 2 ( $1.7 \times 10^{-4}$  моль/л), 3 ( $4.7 \times 10^{-5}$  моль/л), 4 ( $6.4 \times 10^{-4}$  моль/л). Условия реакции: [ЭБ] = 7.6 моль/л,  $w_i = 4.4 \times 10^{-8}$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, 333 К.

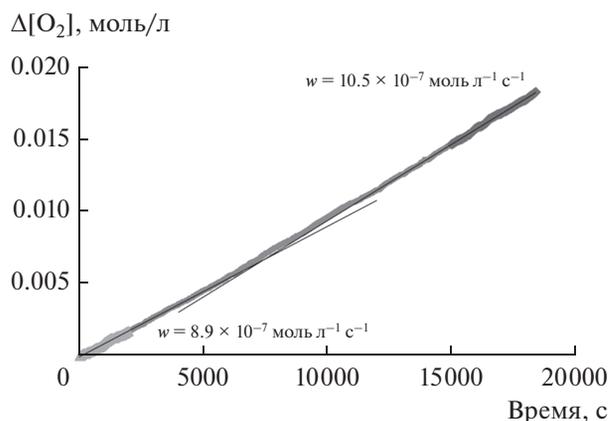


Рис. 2. Окисление этилбензола в присутствии производного фуллерена 5 в концентрации  $4.7 \times 10^{-5}$  моль/л. Условия реакции: [ЭБ] = 7.1 моль/л,  $w_i = 8.6 \times 10^{-8}$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, 333 К. На графике приведена скорость окисления в начале и в конце опыта.

ные аддукты R<sub>n</sub>C<sub>60</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) с  $n = 1$  и до, по меньшей мере, 15 [6].)

В табл. 3 приведена зависимость скорости окисления этилбензола от концентрации ингибитора. Согласно экспериментальным данным, присутствие C<sub>60</sub> в среде окисляющегося этилбензола снижает длину цепи до  $\geq 5$  звеньев, следовательно, цепной режим сохраняется. Для оценки эффективности ингибирования ( $F$ ) применили уравнение [32]:

$$\begin{aligned} F &= w_0 / (w - w_i) - (w - w_i) / w_0 = \\ &= f k_7 [\text{C}_{60}]_0 / (2 k_6 w_i)^{0.5}, \end{aligned} \quad (1)$$

Таблица 2. Исследованные на антирадикальную активность производные фуллерена

Соединение, мол. масса	Структура	Соединение, мол. масса	Структура
<b>1</b> M = 1285		<b>2</b> M = 1230	
<b>3</b> M = 1304		<b>4</b> M = 1244	
<b>5</b> M = 1188		<b>6</b> M = 1244	
<b>7</b> M = 1271		<b>8</b> M = 1260	

где  $w_0$  и  $w$  – начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии  $C_{60}$  соответственно (в моль  $л^{-1} с^{-1}$ ),  $[C_{60}]_0$  – начальная концентрация производного фуллерена (в моль/л),  $2k_6$  и  $fk_7$  – константы скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксидных

радикалов этилбензола и на молекулах ингибитора соответственно (в  $л моль^{-1} с^{-1}$ ).

На рис. 3 представлена типичная зависимость снижения начальной скорости окисления этилбензола от концентрации  $C_{60}$  и результат обработки экспериментальных данных в координатах

**Таблица 3.** Зависимость скорости окисления этилбензола от концентрации производных фуллерена и эффективные константы скорости реакции  $fk_7$ , измеренные для соединений **1–8**. Условия реакции:  $[\text{ЭБ}] = 7.6$  моль/л,  $w_i = 4.4 \times 10^{-8}$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$ , 333 К.

Соединение	$[\text{C}_{60}] \times 10^4$ , моль/л	$w \times 10^7$ , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$	$fk_7$ , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ по ур-нию (2)	$fk_7$ , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ по ур-нию (1)
–	0	8.0	–	–
<b>1</b>	0.5	6.3	–	$(13.6 \pm 1.1) \times 10^3$
	1.6	5.5	$14.7 \times 10^3$	
	3.1	2.7	$8.8 \times 10^3$	
	4.4	2.1	$8.2 \times 10^3$	
<b>2</b>	1.6	4.5	$9.7 \times 10^3$	$(10.3 \pm 1.1) \times 10^3$
	2.5	3.5	$10.5 \times 10^3$	
	3.3	3.2	$7.7 \times 10^3$	
	5.0	1.6	$8.2 \times 10^3$	
<b>3</b>	0.2	6.3	–	$(9.3 \pm 0.8) \times 10^3$
	3.1	3.3	$8.1 \times 10^3$	
	4.7	2.5	$7.6 \times 10^3$	
	6.2	2.4	$6.2 \times 10^3$	
<b>4</b>	0.8	6.8	–	$(9.4 \pm 0.4) \times 10^3$
	1.6	4.7	$10.8 \times 10^3$	
	3.2	3.6	$8.4 \times 10^3$	
	6.3	2.1	$6.9 \times 10^3$	
<b>5</b>	3.4	3.8	$5.6 \times 10^3$	$(7.0 \pm 0.3) \times 10^3$
	6.7	2.5	$6.7 \times 10^3$	
	0.5	9.0*	–	
<b>6</b>	4.6	5.3**	$3.9 \times 10^3$	–
	6.4	3.5	$3.2 \times 10^3$	–
	0.5	14.7***	–	–
<b>7</b>	4.8	4.5	$3.0 \times 10^3$	$(2.9 \pm 0.6) \times 10^3$
	9.6	3.6	$2.6 \times 10^3$	
<b>8</b>	12.9	2.3	$2.0 \times 10^3$	–

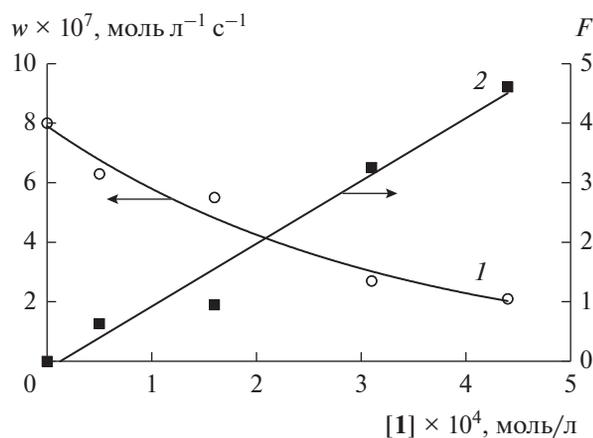
\*  $w_i = 8.6 \times 10^{-8}$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$ .

\*\* В атм  $\text{O}_2$ .

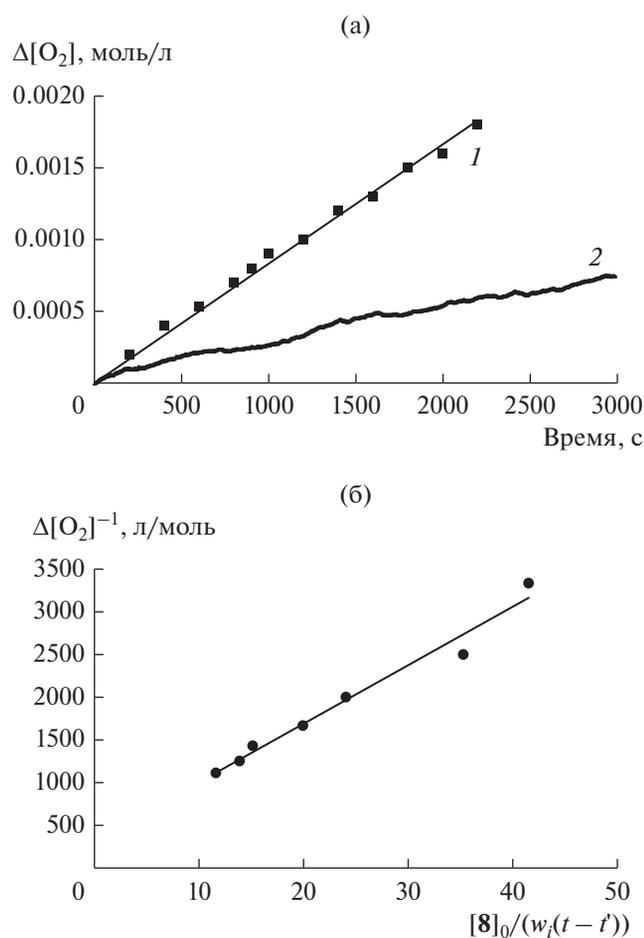
\*\*\*  $w_i = 2 \times 10^{-7}$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$ .

уравнения (1). Наблюдаемая удовлетворительная линеаризация зависимости позволяет оценить эффективность действия производных фуллерена в качестве ингибиторов окисления этилбензола. Полученные константы скорости ( $fk_7$ ) исследованных соединений представлены в табл. 3 (при расчете принимали  $2k_6 = 3.8 \times 10^7$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$  [33]).

Также для расчета эффективной константы скорости ингибирования  $fk_7$  применили способ обработки кинетических кривых, предложенный в работе [34]. На рис. 4 представлена типичная зависимость параметра  $\Delta[\text{O}_2]^{-1}$  от  $[\text{C}_{60}]/(w_i(t - t'))$ . Здесь  $t'$  – время достижения заданной глубины окисления  $\Delta[\text{O}_2]$  в опыте без добавления ингиби-



**Рис. 3.** Зависимости скорости поглощения кислорода при окислении этилбензола (1) и эффективности ингибирования  $F$  (2) от концентрации соединения 1 ( $r = 0.986$ ) при  $[\text{ЭБ}] = 7.6$  моль/л, 333 К и  $w_i = 4.4 \times 10^{-8}$  моль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.



**Рис. 4.** Кинетическая кривая поглощения кислорода при окислении этилбензола в отсутствие ингибитора (1) и в присутствии соединения 8 ( $1.3 \times 10^{-3}$  моль/л, 2) (а) и их обработка (б) по методу, предложенному в работе [29]. Условия реакции:  $[\text{ЭБ}] = 7.6$  моль/л, 333 К и  $w_i = 4.4 \times 10^{-8}$  моль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

тора (InH). Тангенс угла наклона начального участка зависимости, полученной в результате указанной обработки кинетической кривой, характеризует эффективность ингибирования и выражается уравнением:

$$a = fk_7 / (k_2[\text{RH}] - (k_6 w_i)^{0.5} / (k_2[\text{RH}][C_{60}]_0)). \quad (2)$$

Кинетические кривые поглощения кислорода обрабатывали в координатах уравнения (2) (рис. 4). По тангенсу угла наклона полученных линейных зависимостей рассчитывали  $fk_7$ . Из представленных в табл. 3 результатов следует, что эффективные константы скорости ингибирования  $fk_7$ , полученные обоими методами, удовлетворительно согласуются между собой.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что циклопентено- (1) и циклопропанозамещенные (2, 3) производные фуллерена обладают удовлетворительной антирадикальной активностью. Для них измерена эффективная константа скорости  $fk_7 \approx 1 \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. По этому показателю они немного уступают ионулу, для которого в идентичных условиях константа скорости  $k_7 = 2.3 \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [35]. Но при этом производные фуллерена отличаются намного большей длительностью ингибирующего действия. Реакционная способность соединений 6–8 по отношению к пероксильным радикалам оказалась невысокой ( $fk_7 \approx 3 \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>) и равной реакционной способности незамещенного фуллерена по отношению к пероксильным радикалам этилбензола (табл. 1). Для них также характерна значительная длительность их ингибирующего действия.

В табл. 1 представлены известные нам количественные данные о реакционной способности пероксильных радикалов по отношению к фуллерену и его производным. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что значение константы скорости  $k_7$  зависит как от активности пероксильного радикала, так и от заместителя в молекуле фуллерена и может изменяться в диапазоне  $(3-75) \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Так, константа скорости реакции пероксильного радикала 1,4-диоксана с молекулой фуллерена  $k_7 = 2.4 \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [9]. Для пероксильного радикала кумола с фуллереном получено  $fk_7 = 3.1 \times 10^2$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Для фуллерена, содержащего ионул, константа скорости  $fk_7$  равна  $1.5 \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, при этом следует учесть, что эта константа относится к ингибирующей активности ионула, а наблюдаемое снижение скорости окисления после действия ионула не было количественно оценено [8]. Скорость взаимодействия пероксильного радикала этилбензола с незамещенной

молекулой фуллерена характеризуется константой скорости реакции, равной  $2 \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> при температуре 343 К [12]. Отсюда следует, что введение в молекулу фуллерена малеопимаримидного заместителя не только не снижает антирадикальную активность фуллерена, а даже несколько увеличивает ее. Это и улучшенная растворимость изученных производных фуллерена в органических растворителях делает их перспективными для создания лекарственных препаратов.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ РАН (№ гос. регистрации АААА-А17-117011910034-8).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeinalov E.B., Koumehl G. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 71. № 2. P. 197.
2. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Кочкян Р.О. // Катализ и нефтехимия. 2003. № 3. С. 36.
3. Булгаков Р.Г., Пономарева Ю.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 4. С. 769.
4. Horie M., Fukuhara A., Saito Y., Yoshida Y., Sato H., Ohi H., Obata M., Mikata Y., Yano S., Niki E. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2009. V. 19. № 20. P. 5902.
5. Bakry R., Vallant R.M., Najat-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C.W., Bonn G.K. // Int. J. Nanomed. 2007. V. 2. № 4. P. 639.
6. Krusic P.J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J.R., Preston K.F. // Science. 1991. V. 254. № 22. P. 1183.
7. Ковтун Г.О., Жила Р.С., Каменева Т.М. // Катализ и нефтехимия. 2007. № 15. С. 97.
8. Enes R.F., Tomé A.C., Cavaleiro J.A.S., Amorati R., Futo M.G., Pedulli G.F., Valgimigli L. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 17. P. 4646.
9. Юмагулова Р.Х., Медведева Н.А., Якупова Л.Р., Колесов С.В., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 749.
10. Ковтун Г.О., Жила Р.С., Каменева Т.М. // Доп. НАН України. 2008. № 12. С. 122.
11. Галимов Д.И., Булгаков Р.Г., Газеева Д.Р. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 10. С. 2070.
12. Галимов Д.И., Газеева Д.Р., Мухамедьярова Р.К., Булгаков Р.Г. // Вестник Башкирск. ун-та. 2012. V. 17. № 4. С. 1671.
13. Bulgakov R.G., Galimov D.I., Gazeeva D.R. // Fuller. Nanotub. Car. N. 2013. V. 21. № 10. P. 869.
14. Жила Р.С., Трошин П.А. // Сборник научных трудов SWorld. Иваново, 2014. Т. 30. № 3. С. 34.
15. Сафарова И.В., Шарипова Г.М., Прозорова К.С., Герчиков А.Я. // Башкир. хим. журн. 2016. Т. 23. № 2. С. 59.
16. Сафарова И.В., Шарипова Г.М., Нугуманова Э.Ф., Герчиков А.Я. // Вестник Башкирск. ун-та. 2016. Т. 21. № 1. С. 37.
17. Герчиков А.Я., Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Сахибгареева М.В., Спивак С.И. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 957.
18. Сахаутдинов И.М., Гумеров А.М., Гибадуллина Г.Г., Закирьянова О.В., Юнусов М.С. // Химия природ. соединений. 2015. № 2. С. 332.
19. Дикусар Е.А., Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлеженов Р.Т. // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 105.
20. Yao G.Y., Ye M.Y., Huang R.Z., Li Y.J., Zhu Y.T., Pan Y.M., Liao Z.X., Wang H.S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2013. V. 23. № 4. P. 6755.
21. Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Фаттахов А.Х., Гимадиева А.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 3. С. 291.
22. Маликова Р.Н., Сахаутдинов И.М., Ишбаева С.М., Юнусов М.С. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 10. С. 1749.
23. Якупова Л.Р., Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л., Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 3. P. 507.
24. Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Akchurina O.V., Petrova S.F., Yunusov M.S. // Lett. Org. Chem. 2017. V. 14. № 8. P. 575.
25. Torosyan S.A., Biglova Y.N., Mikheev V.V., Khalitova Z.T., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. № 4. P. 199.
26. Biglova Y.N., Mikheev V.V., Torosyan S.A., Biglova R.Z., Miftakhov M.S. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. № 3. P. 202.
27. Кулицики З.И., Терман Л.М., Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 2. С. 253.
28. Якупова Л.Р., Проскураков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // Бутлеров. сообщ. 2011. Т. 28. № 19. С. 71.
29. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола. М: Наука, 1984. 376 с.
30. McEwen C.N., McKay R.G., Larsen B.S. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 11. P. 4412.
31. Wang I.C., Tai L.A., Lee D.D., Kanakatta P.P., Shen C.K.F., Luh T.-Y., Cheng C.H., Hwang K.C. // J. Med. Chem. 1999. V. 42. № 22. P. 4614.
32. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: Изд-во РАН, 1997. 266 с.
33. Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 6. С. 870.
34. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., Фёдорова В.В. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 2. С. 332.
35. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 243 с.

## Effect of Fullerene Containing a Maleopimarimide Substituent on the Kinetics of Liquid-Phase Radical Chain Oxidation of Ethylbenzene

L. R. Yakupova<sup>a,\*</sup>, I. M. Sakhautdinov<sup>a</sup>, R. N. Malikova<sup>a</sup>, and R. L. Safiullin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

*\* e-mail: jkupova@anrb.ru*

Received February 28, 2018

**Abstract**—The effect of C<sub>60</sub> fullerene derivatives containing maleopimarimide fragments on the kinetics of oxygen absorption in a model system of the initiated radical chain oxidation of ethylbenzene was studied. The test compounds manifested themselves as radical chain oxidation inhibitors. For all of the fullerene derivatives with maleopimarimide substituents, a significant duration of their inhibitory action was noted. The rate constants of inhibition  $fk_7$  were measured. It was shown that the introduction of a maleopimarimide substituent into the fullerene molecule did not decrease the antiradical activity of the fullerene; moreover, it even increased this activity to  $fk_7 = 1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (333 K).

**Keywords:** ethylbenzene, radical chain oxidation, reaction rate constant, fullerene derivatives, peroxy radical