

УДК 544.421:547.537.9:542.978:544.18

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАНО- И ЦИКЛОПЕНТЕНОФУЛЛЕРЕНОВ

© 2022 г. Л. Р. Якупова^а, *, Д. Р. Диниахметова^а, И. М. Сахаутдинов^а, Р. Л. Сафиуллин^а^аУфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБУН ФИЦ РАН, просп. Октября, 69, Уфа, Республика Башкортостан, 450054 Россия

*e-mail: stargar@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.03.2022 г.

После доработки 26.04.2022 г.

Принята к публикации 24.05.2022 г.

В модельной системе радикально-цепного окисления этилбензола измерена константа скорости реакции производных метано- и циклопентенофуллеренов ($C_{60}R$) с пероксильным радикалом ($PhCH(OO^{\bullet})CH_3$). Исследованы соединения, в которых заместителем является додеценоат сукцинимид, связанный с молекулой фуллерена посредством групп $-C(O)(CH_2)_n-$ или $-(CH_2)_n-$, где $n = 1-5$. Показано, что реакционная способность $C_{60}R$ по отношению к пероксильному радикалу этилбензола повышается по сравнению с незамещенным фуллереном C_{60} . Производные метанофуллерена активнее вступают в реакцию с пероксильным радикалом, чем циклопентенофуллерены. Обнаружено, что с увеличением числа метиленовых групп (n) константа скорости реакции $C_{60}R$ с $PhCH(OO^{\bullet})CH_3$ уменьшается. Методом квантовохимического моделирования установлено, что атомы заместителя образуют водородные связи с пероксильным радикалом в переходных состояниях присоединения по ближайшим к заместителю атомам фуллеренильной части метанофуллерена. В результате снижается энергетический барьер реакции присоединения пероксильного радикала к фуллерену. По мере удаления додеценоата сукцинимид от молекулы фуллерена реакционная способность исследованных метано- и циклопентенофуллеренов по отношению к пероксильному падает.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, этилбензол, метано- и циклопентенофуллерены, константа скорости ингибирования, антиоксидант, квантово-химические расчеты, энергетический барьер реакции

DOI: 10.31857/S0453881122050185

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к производным фуллерена связан с тем, что они обладают различными видами биологической активности, в том числе антиоксидантным свойством [1–3]. Незамещенный фуллерен является слабым антиоксидантом, обрывающим цепь окисления. Константа скорости реакции (fk_7) пероксильных радикалов кумола с C_{60} составляет $310 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (303 K) [4]. В то же время обнаружено, что антиоксидантная активность эпоксида фуллерена в два раза выше по сравнению с исходным соединением [5, 6]. Вве-

дение в молекулу фуллерена заместителей также приводит к увеличению скорости реакции полученного соединения с пероксильными радикалами [2, 4–7]. Это наблюдалось не только для циклопентенофуллерена с заместителем, проявляющим антиоксидантную активность, например, ионолом [4], но и для фуллерена, содержащего малеопимароимидный фрагмент, который таким свойством не обладает [7]. Показано, что введение аминокислотного заместителя в молекулу фуллерена C_{60} способствует повышению его ингибирующей активности [2]. При этом механизм антиоксидантного действия не связан с переносом атома водорода от аминокислотных групп. Следовательно, заместитель каким-то образом влияет на свойства фуллерена, увеличивая скорость его реакции с пероксильным радикалом. В настоящей работе исследованы на наличие антиоксидантной активности новые соединения – метано- и циклопентенофуллерены, в которых заместителем является додеценоат сукцинимид, связанный с молекулой фуллерена посредством

Сокращения и обозначения: F – степень тормозящего действия ингибитора; k_1 – константа скорости инициирования; k_1 и k_2 – константы скорости продолжения цепи; k_6 – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов; k_7 – константа скорости ингибирования; f – стехиометрический коэффициент ингибирования; $PhCH_2CH_3$ – окисляемый субстрат (этилбензол); $PhC^{\bullet}(H)CH_3$, $PhCH(OO^{\bullet})CH_3$ – алкильный и пероксильный радикалы, образующиеся из субстрата; АИБН – 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил; ЭБ – этилбензол.

групп $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_n-$ или $-(\text{CH}_2)_n-$, где $n = 1-5$. Рассмотрена зависимость константы скорости fk_7 от того, как близко от молекулы фуллерена расположен заместитель, т.е. от параметра n .

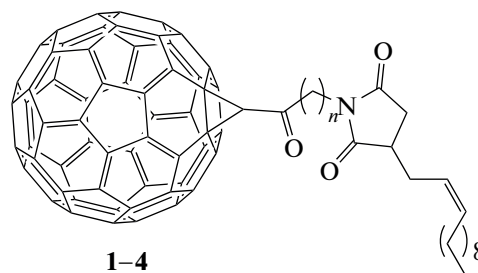
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилбензол (ЭБ) очищали по методике, описанной в работе [8]. 2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) и хлорбензол очищали согласно [9]. Окисление этилбензола кислородом воздуха осуществляли при температуре 333 К. Кинетические опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали этилбензол, термостатировали и затем добавляли раствор инициатора в хлорбензоле. Через ~ 10 мин вносили тестируемый образец в растворе хлорбензола. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки. Скорость поглощения кислорода в жидкой фазе рассчитывали по методике, описанной в работе [10]. Объем газовой фазы составлял 33 мл, объем реакционной смеси — 3.2 мл.

В качестве инициатора окисления использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). Скорость инициирования рассчитывали по формуле: $w_i = 2ek_p[\text{АИБН}]$, где k_p — константа скорости распада инициатора, e — вероятность выхода радикалов в объем, $[\text{АИБН}]$ — концентрация инициатора. Константа скорости распада АИБН в этилбензоле $\lg k_p = 15.4 - 130.5/\theta$ [c^{-1}], $\theta = 2.303RT \times 10^{-3}$ кДж/моль, $2e = 1.2$ [11]. Концентрация раствора АИБН в хлорбензоле составляла 6.2×10^{-2} моль/л, в реакционную смесь (3 мл) добавляли 0.2 мл раствора АИБН.

Исследована антиоксидантная активность метано- и циклопентенофуллеренов, в которых заместителем является додеценоат сукцинимид, связанный с молекулой фуллерена группой $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_n-$ или $-(\text{CH}_2)_n-$ (структурные формулы представлены на схеме 1. Соединения различаются количеством метиленовых групп: $n = 1-5$. Элементный анализ выполнен с помощью автоматического элементного анализатора CHNS/O Euro EA3000 ("Nekatech", Германия) [12]. Метанофуллерен 1. Найдено, %: С 91.22; Н 2.80; N 1.33. $\text{C}_{79}\text{H}_{29}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 91.23; Н 2.81; N 1.35. Метанофуллерен 2. Найдено, %: С 91.10; Н 3.12; N 1.32. $\text{C}_{81}\text{H}_{33}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 91.08; Н 3.11; N 1.31. Метанофуллерен 3. Найдено, %: С 91.07; Н 3.28; N 1.29. $\text{C}_{82}\text{H}_{35}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 91.01; Н 3.26; N 1.29. Метанофуллерен 4. Найдено, %: С 90.96; Н 3.39; N 1.26. $\text{C}_{83}\text{H}_{37}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 90.94; Н 3.40; N 1.28. Циклопентенофуллерен 5. Найдено, %: С 89.85; Н 3.02; N 1.30. $\text{C}_{82}\text{H}_{33}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 89.85; Н 3.03; N 1.28. Циклопентенофуллерен 6. Найдено, %: С 89.82; Н 3.19; N 1.28. $\text{C}_{83}\text{H}_{35}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 89.80; Н 3.18; N

1.26. Циклопентенофуллерен 7. Найдено, %: С 89.76; Н 3.31; N 1.26. $\text{C}_{84}\text{H}_{37}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 89.74; Н 3.32; N 1.25. Циклопентенофуллерен 8. Найдено, %: С 89.71; Н 3.46; N 1.24. $\text{C}_{85}\text{H}_{39}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 89.69; Н 3.45; N 1.23.

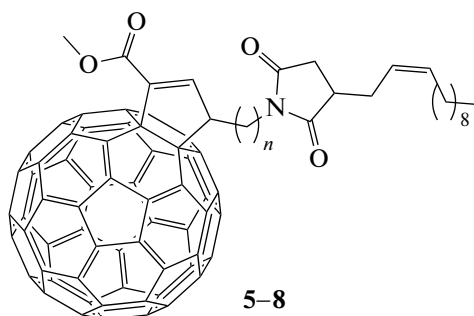


1-4

1 $n = 1$; 2 $n = 3$;

3 $n = 4$; 4 $n = 5$

Метанофуллерены



5-8

5 $n = 1$; 6 $n = 2$;

7 $n = 3$; 8 $n = 4$

Циклопентенофуллерены

Схема 1. Структурные формулы метанофуллеренов и циклопентенофуллеренов.

Квантовохимические расчеты выполнены в программе Priroda 09 [13] методом PBE/3z [14]. Данный метод хорошо описывает как энергетические, так и геометрические характеристики фуллерена C_{60} и его производных, что было показано ранее в работах [15–18]. Оптимизацию строения исследуемых структур проводили без ограничения на симметрию. Тепловые эффекты реакций (ΔH°) и энтальпии активации реакций (ΔH^\ddagger) оценивали в виде разности абсолютных стандартных энтальпий H° продуктов реакции и исходных частиц. Все энергетические параметры рассчитывали для температуры 298 К. Тип стационарных точек на поверхности потенциальной энергии исследуемой системы (минимум, седловая точка) устанавливали на основании расчета матрицы Гессе. Спиновая плотность рассчитана по Хиршфильду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ингибированное производным фуллерена жидкофазное окисление этилбензола в условиях наше-

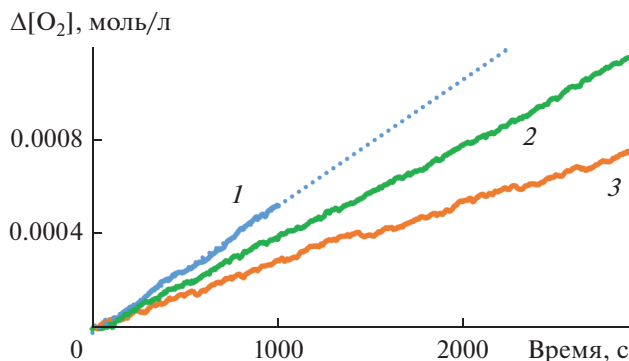


Рис. 1. Типичные кинетические кривые расходования кислорода, полученные при инициированном окислении этилбензола: 1 – без ингибитора, 2 – в присутствии метанофуллерепа 3 (4.4×10^{-5} моль/л), 3 – в присутствии метанофуллерепа 1 (4.6×10^{-5} моль/л). Условия реакции: $[\text{ЭБ}] = 5.1$ моль/л, $w_i = 4.1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$, 333 К.

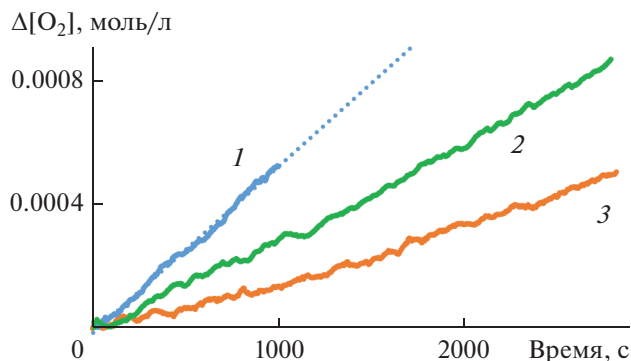


Рис. 2. Типичные кинетические кривые расходования кислорода, полученные при инициированном окислении этилбензола: 1 – без ингибитора, 2 – в присутствии циклопентенофуллерепа 8 (4.2×10^{-4} моль/л), 3 – в присутствии циклопентенофуллерепа 5 (4.4×10^{-4} моль/л). Условия реакции: $[\text{ЭБ}] = 5.1$ моль/л, $w_i = 4.1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$, 333 К.

го эксперимента (333 К, $w_i = 4.1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$) протекает по радикально-цепному механизму [19] (схема 2):

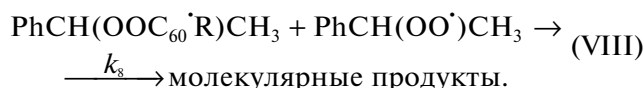
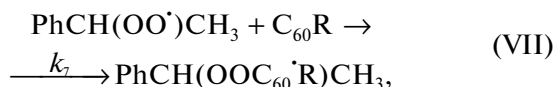
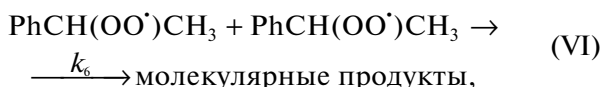
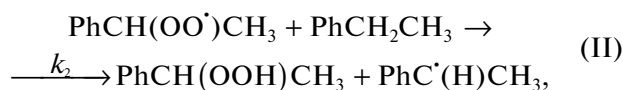
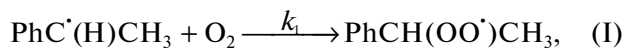
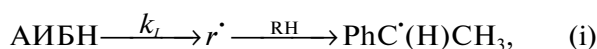


Схема 2. Механизм радикально-цепного окисления этилбензола на неглубоких стадиях.

На рис. 1 и 2 представлены типичные кинетические кривые поглощения кислорода при окислении этилбензола в присутствии исследуемых образцов. Для количественной оценки эффективности ингибирования была получена зависимость скорости окисления этилбензола (w) от концентрации исследуемого вещества. Установлено, что с увеличением концентрации исследуемых соединений w снижается (рис. 3, табл. 1 и 2). Константы скорости реакции (fk_7) пероксильного радикала этилбензола с C_{60}R находили при помощи уравнения (1) [20]:

$$F = w_0 w^{-1} - w (w_0)^{-1} = fk_7 [\text{InH}] (2k_6 w_i)^{-0.5}, \quad (1)$$

здесь w_i – скорость инициирования, которая задается концентрацией инициатора; F – степень тормозящего действия ингибитора; f – стехиометрический коэффициент ингибирования; $[\text{InH}]$ – начальная концентрация C_{60}R (моль/л); w_0 и w – начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно (моль л $^{-1}$ с $^{-1}$); $2k_6$ и fk_7 – константы скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов этилбензола и на молекулах ингибитора соответственно (л моль $^{-1}$ с $^{-1}$), $2k_6 = 3.8 \times 10^7$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ по данным работы [21].

Зависимость скорости окисления этилбензола (w) от концентрации C_{60}R преобразовывали в координатах уравнения (1). На рис. 3 представлен пример такой обработки. Полученные значения константы скорости ингибирования (fk_7) приведены в табл. 1 и 2, из которых видно, что по мере увеличения количества метиленовых групп, разделяющих фуллерен и заместитель, величина fk_7 снижается (рис. 4). Так как заместитель не является антиоксидантом, предполагается, что в обрыве цепи окисления принимает участие фуллерен. Известно, что незамещенный фуллерен взаимодействует с пероксильным радикалом этилбензола с константой скорости $fk_7 = 4.6 \times 10^3$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ [22]. Для большинства исследованных в настоящей работе соединений эта константа выше. Отсюда следует, что заместитель влияет на молекулу фуллерепа и увеличивает его реакционную способность по отношению к пероксильному радикалу этилбензола. Ранее это было отмечено для фуллерепа, содержащего малеопимаримидный заместитель [7].

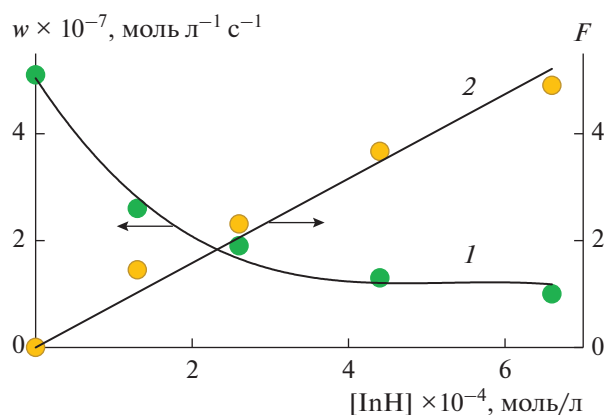


Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления этилбензола от концентрации циклопентенофуллерена **5** (**1**) и ее преобразование в координатах уравнения (1) (**2**). Условия реакции: [ЭБ] = 5.1 моль/л, $w_1 = 4.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 333 К.

По данным исследования [23] повышение реакционной способности фуллерена по отношению супероксид аниону кислорода связано с наличием малонильного заместителя. Образование

Таблица 1. Зависимость скорости окисления этилбензола от концентрации метанофуллерена и константы скорости реакции fk_7 *

$C_{60}R$	$[C_{60}R] \times 10^{-4}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	fk_7 , л моль ⁻¹ с ⁻¹
**	0	5.1	**
1	0.9	2.2	$(18.3 \pm 2.9) \times 10^3$
	1.4	2.0	
	1.8	1.6	
	2.3	1.6	
	4.6	1.5	
2	0.4	4.5	$(11.0 \pm 0.5) \times 10^3$
	2.1	2.2	
	3.0	1.8	
	8.5	0.9	
3	0.4	4.0	$(8.0 \pm 0.7) \times 10^3$
	1.3	3.2	
	2.2	2.8	
	3.1	2.2	
	3.5	1.0	
4	0.4	5.2	$(5.8 \pm 0.7) \times 10^3$
	1.3	4.3	
	2.6	3.1	
	3.5	2.3	

* Условия реакции: [ЭБ] = 5.1 моль/л, $w_1 = 4.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 333 К. ** Реакцию проводили в отсутствие ингибитора.

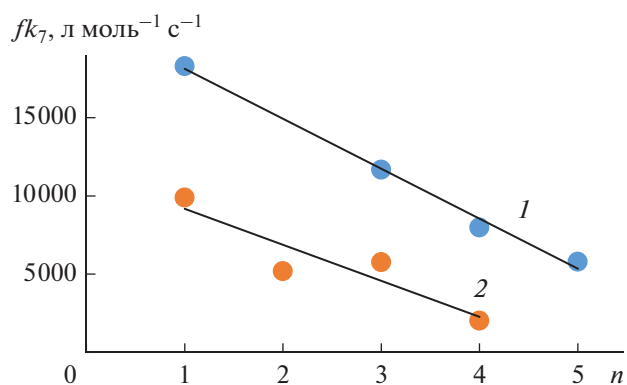


Рис. 4. Зависимость константы скорости ингибирования fk_7 от числа метиленовых групп, разделяющих фуллерен и заместитель. **1** – метанофуллерены, **2** – циклопентенофуллерены.

водородной связи между супероксид анионом кислорода и протонами карбоксильных групп заместителя приводит к росту константы скорости гибели $O_2^{\cdot -}$. В свете этого мы предполагаем, что и в нашем случае увеличение реакционной способности $C_{60}R$ по отношению к пероксильным радикалам связано с тем, что заместитель оказывает воздействие на реакцию $PhCH(OO^{\cdot})CH_3$ с производным фуллерена. По мере возрастания числа метиленовых групп, разделяющих заместитель и фуллерен, это влияние снижается.

Для выяснения причины влияния заместителя на антиоксидантную активность фуллерена были произведены квантово-химические расчеты присоединения пероксильного радикала этилбензола к метанофуллерену с числом метиленовых групп равным 1 и 5 (соединения **1** и **4**).

Известно, что в фуллерене C_{60} все атомы углерода имеют одинаковую реакционную способность и пероксильные радикалы присоединяются с достаточно большими энергетическими барьерами (для $Ph(CH_3)_2COO^{\cdot}$ энтальпия активации равна 21.6 кДж/моль и для $tBuOO^{\cdot}$ – 25.6 кДж/моль [24], для этилбензольного пероксильного радикала – 14.4 кДж/моль). Однако в метанофуллерене происходит нарушение псевдоароматичности [25], поэтому реакционная способность атомов углерода в фуллеренильной части различна в зависимости от их удаленности от заместителя. Из литературных данных [26] известно, что присоединение радикалов к метанофуллеренам протекает с образованием не менее 7 изомеров. Методом ЭПР-спектроскопии было показано, что радикал присоединяется по ближайшим к заместителю двойным связям. Для определения строения аддуктов присоединения пероксильного радикала этилбензола к метанофуллерену, образование которых наиболее выгодно с энергетической точки зре-

Таблица 2. Зависимость скорости окисления этилбензола от концентрации циклопентенофуллерена и константы скорости реакции fk_7^*

$C_{60}R$	$[C_{60}R] \times 10^{-4}$, моль/л	$w 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	fk_7 , л моль ⁻¹ с ⁻¹
**	0	5.1	**
5	1.3	2.6	$(9.9 \pm 0.6) \times 10^3$
	2.6	1.9	
	4.4	1.3	
	6.6	1.0	
6	2.2	3.4	$(5.2 \pm 1.5) \times 10^3$
	3.0	2.4	
	4.3	2.6	
	8.6	2.0	
7	12.9	1.8	$(5.8 \pm 0.9) \times 10^3$
	0.4	4.5	
	1.3	3.6	
	2.1	3.4	
8	3.0	3.3	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^3$
	3.4	3.2	
	4.2	3.1	
	8.4	3.0	
	21.1	1.4	

* Условия реакции: $[ЭБ] = 5.1$ моль/л, $w_1 = 4.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 333 К. ** Реакцию проводили в отсутствие ингибитора.

ния, было проведено моделирование присоединения $PhCH(OO^\bullet)CH_3$ по 8 атомам углерода фуллереновой части метанофуллерена, которые в разной степени удалены от заместителя (на рис. 5 показано строение метанофуллерена **1** и указаны атомы, по которым велось присоединение; энергетические характеристики реакции присоединения приведены в табл. 3).

Из табл. 3 видно, что присоединение по ближайшим к заместителю атомам (3, 4, 5, 12) имеет меньший барьер, чем по атомам, более отдаленным от заместителя (31, 50, 60). При этом присоединение по ближайшему к заместителю метанофуллеренов **1** и **4** атому 3 имеет барьер практически в 5 раз меньше, чем к C_{60} . Данный факт объясняется образованием водородных связей между кислородом пероксильного радикала и атомами водорода заместителя, а также нарушением псевдоароматичности фуллеренильной части метанофуллеренов, особенно вблизи заместителя. Наибольшее значение энthalпии активации характерно для присоединения этилбензольного пероксильного радикала по самому отдаленному от заместителя атому углерода (60), причем барьер реакции выше, чем для присоединения к фуллерену C_{60} .

Наблюдаются и различия в реакционной способности метанофуллеренов, отличающихся числом CH_2 -групп заместителя. Энthalпии активации присоединения пероксильного радикала к метанофуллерену с одной CH_2 -группой в основном меньше, чем к метанофуллерену с пятью CH_2 -группами, кроме присоединения: 1) по атому 12, где, наоборот, барьер для присоединения к **1** больше на 0.7 кДж/моль, чем к **4**; 2) по атомам 3, 4, 31 – барьеры примерно равны. По-видимому, практически одинаковые барьеры по атомам 3 и 4 объясняются наличием водородных связей в переходных состояниях. Наиболее отчетливо различия видны для присоединения по отдаленным от заместителя атомам метанофуллеренов **1** и **4**, где прослеживается лишь влияние числа CH_2 -групп. В данном случае образование водородных связей между пероксильным радикалом и заместителем невозможно. Как и ожидалось, среди рассмотренных метанофуллеренов большую реакционную способность по отношению к $PhCH(OO^\bullet)CH_3$ имеет метанофуллерен **1** по сравнению с **4**. Этот факт подтверждается меньшими барьерами реакций присое-

Таблица 3. Энергетические характеристики присоединения этилбензольного пероксильного радикала к метанофуллеренам **1** и **4**

Атом	Метанофуллерен			
	1		4	
	ΔH , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль
3	-37.1	2.9*	-37.1	2.8*
4	-16.9	12.3*	-23.7	12.2*
5	-27.8	9.2*	-23.5	12.7*
12	-34.7	7.2*	-32.7*	6.5*
15	-25.8	11.6*	-24.4	15.2
31	-22.9	14.0	-23.0	14.1
50	-21.5	14.8	-21.2	17.6
60	-15.3	17.1	-14.4	20.3

* В данных структурах присутствуют водородные связи между пероксильным радикалом и заместителем метанофуллерена.

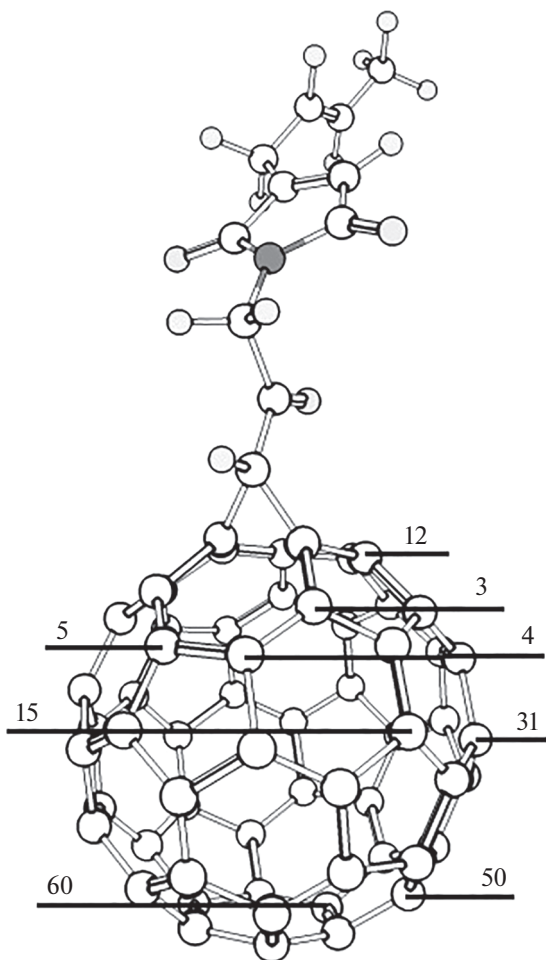


Рис. 5. Строение метанофуллерена **1**, расположение атомов, по которым велось присоединение этилбензольного пероксильного радикала (нумерация дана согласно ИЮПАК [27]).

единения, в том числе по отдаленным атомам (барьер присоединения по атому 60 метанофуллерена **1** на 3.2 кДж/моль меньше, чем к метанофуллерену **4**). Различие барьеров присоединения по атому 15 объясняется наличием водородных связей при присоединении к **1**. Однако для присоединения к метанофуллеренам по отдаленным от заместителя положениям появляется барьер больший, чем для присоединения к C_{60} (к **1** – для атомов 50 и 60, к **4** – для атомов 15, 50, 60). Так, в случае присоединения пероксильного радикала этилбензола к атому 60 метанофуллерена **1** энергетический барьер на 2.7 кДж/моль больше, чем для свободного фуллерена, а в случае метанофуллерена **4** это разница составляет 5.9 кДж/моль.

Таким образом, среди исследованных в настоящей работе соединений метанофуллерен **1** является самым реакционноспособным по отношению к пероксильному радикалу (характеризуется меньшими барьерами присоединения пероксильного радикала). По-видимому, данный факт обу-

словлен большим влиянием заместителя и нарушением псевдоароматичности. Присоединение радикалов вероятнее всего по ближайшим к заместителю атомам углерода фуллеренильной части.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерена константа скорости реакции пероксильного радикала этилбензола с метано- и циклопентенофуллеренами. Показано, что введение заместителя увеличивает способность фуллерена присоединять пероксильный радикал. Производные метанофуллерена активнее вступают в реакцию с пероксильным радикалом, чем циклопентенофуллерены. По мере удаления заместителя (додецеиной сукцинимид) от молекулы фуллерена константа скорости реакции уменьшается. Предполагается, что повышение реакционной способности фуллерена по отношению к пероксильным радикалам этилбензола связано с влиянием заместителя. На примере метанофуллерена методом квантовохимического моделирования установлено, что за счет образования водородных связей между кислородами пероксильного радикала и атомами водорода заместителя в переходных состояниях и нарушения псевдоароматичности фуллеренильной части, особенно вблизи заместителя, снижается энергетический барьер реакции. В результате облегчается присоединение пероксильного радикала к фуллерену. Заметнее всего это проявляется для производного метанофуллерена, в котором додецеиной сукцинимид наименее удален от фуллерена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН по теме “Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах”, FMRS-2022-0021, 122031400255-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grebowski J., Konopko A., Krokosz A., DiLabio G.A., Litwinienko G.* // Free Rad. Biol. Med. 2020. V. 160. P. 734.
2. *Волков В.А., Воронков М.В., Сажина Н.Н., Курилов Д.В., Вохмянина Д.В., Ямскова О.В., Мартиросян Ю.Ц., Апрошенко Д.Л., Мартиросян Л.Ю., Романова В.С.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. P. 343.
3. *Sharoyko V.V., Ageev S.V., Podolsky N.E., Petrov A.V., Litasova E.V., Vlasov T.D., Vasina L.V., Murin I.V., Pitrovskiy L.B., Semenov K.N.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 323. P. 114990.

4. 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.
5. Cataldo F. // Chem. Phys. Lipids. 2010. V. 163. № 6. P. 524.
6. Matsubayashi K., Goto T., Kyoko Togaya K., Kokubo K., Oshima T. // Nanoscale Res. Lett. 2008. V. 3. № 8. P. 237.
7. Якупова Л.Р., Сахаутдинов И.М., Маликова Р.Н., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 25. (Yakupova L.R., Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Safiullin R.L. // Kinet. Catal. 2019, V. 60. № 1. P. 21.)
8. Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Фаттахов А.Х., Гимадиева А.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 3. С. 291. (Yakupova L.R., Fattakhov A.Kh., Gimadieva A.R., Safiullin R.L., Sakhautdinova R.A. // Kinet. Catal., 2013, V. 54. № 3. P. 279.)
9. Якупова Л.Р., Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л., Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2010. № 3. С. 507. (Yakupova L.R., Ivanova A.V., Safiullin R.L., Gimadieva A.R., Chernyshenko Yu.N., Mustafafin A.G., Abdrakhmanov I.B., Russ. Chem. Bull., 2010, V. 59. № 3. P. 517.)
10. Якупова Л.Р., Проскуряков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // Бутлеров. сообщ. 2011. Т. 28. № 19. С. 71. (Yakupova L.R., Proskuryakov S.G., Zaripov R.N., Rameev Sh.R., Safiullin R.L., Butlerov. Soobshch., 2011, V. 28. № 19. P. 71.)
11. Кулички З.И., Терман Л.М., Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 2. С. 253. (Kulitski Z.I., Terman L.M., Tsepalov V.F., Shlyapintokh V.Ya., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1963. № 2. P. 253.)
12. Исламова А.Ф. Дис ... канд. хим. наук. Уфа: УФИХ УФИЦ РАН, 2022. ((Diss. ... cand. chem. sciences. Ufa: UIC UFRS RAS, 2022).
13. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
15. Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V. // Int. J. Quant. Chem. 2020. V. 120. № 18. e26335.
16. Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V. // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. № 7. P. 489.
17. Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. // Comput. Theor. Chem. 2011. V. 963. № 1. P. 185.
18. Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 506. № 1–3. P. 52.
19. Галимов Д.И., Газеева Д.Р., Мухамедьярова Р.К., Булгаков Р.Г. // Вестник БашГУ. 2012. Т. 17. № 4. С. 1671.
20. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка: Изд-во РАН, 1997. 266 с.
21. Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 6. С. 870. (Tsepalov V.F., Shlyapintokh V.Ya., Kinet. Katal., 1962, V. 3. № 6. P. 870.)
22. Сафарова И.В., Шарипова Г.М., Нугуманова Э.Ф., Герчиков А.Я. // Вестник БашГУ. 2016. Т. 21. № 1. P. 37.
23. Ali S.S., Hardt J.I., Quick K.L., Kim-Han J.S., Erlanger V.F., Huang T.T., Epstein C.J., Dugan L.L. // Free Rad. Biol. Med. 2004. V. 37. № 8. P. 1191.
24. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Bulgakov R.G. // Fuller. Nanotub. Car. N. 2015. V. 23. № 12. P. 1051.
25. Knight B., Martín N., Ohno T., Ortí E., Rovira C., Veciana J., Vidal-Gancedo J., Viruela P., Viruela R., Wudl F. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 41. P. 9871.
26. Туманский Б.Л., Нефедова М.Н., Башилов В.В., Солодовников С.П., Бубнов Н.Н., Соколов В.И. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1996. № 12. С. 3015.
27. Godly E.W., Taylor R. // Pure Appl. Chem. 1997. V. 69. P. 1411.

Antioxidant Activity of Methano- and Cyclopentenofullerenes

L. R. Yakupova^{1, *}, D. R. Diniakhmetova¹, I. M. Sakhautdinov¹, and R. L. Safiullin¹

¹Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia

*e-mail: stargar@inbox.ru

The rate constant of the reaction of methane and cyclopenten fullerene derivatives (C₆₀R) with peroxy radical (PhCH(COO[•])CH₃) was measured in a model system of ethylbenzene radical-chain oxidation. Compounds in which the substituent is succinimide dodecenoate bound to the fullerene molecule via –C(O)(CH₂)_n– or –(CH₂)_n– groups, where *n* = 1–5, have been studied. It has been shown that the reactivity of C₆₀R with respect to the ethylbenzene peroxy radical increases in comparison with unsubstituted fullerene C₆₀. Methan fullerene derivatives more actively react with the peroxy radical than cyclopenten fullerenes. It was found that with an increase in the number of methylene groups (*n*), the effective rate constant of the reaction of C₆₀R with PhCH(COO[•])CH₃ decreases. It has been established by quantum chemical modeling that the substituent atoms form hydrogen bonds with the peroxy radical in the transition states of addition at the atoms of the fullerenyl moiety of methanofullerene closest to the substituent. As a result, the energy barrier of the peroxy radical addition reaction to the fullerene is lowered. As succinimide dodecenoate is removed from the fullerene molecule, the studied methane- and cyclopentenofullerenes reactivity with respect to peroxy radical decreases.

Keywords: radical chain oxidation, ethylbenzene, methane- and cyclopentenofullerenes, inhibition rate constant, antioxidant, quantum chemical modeling, reaction energy barrier