

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОЗОНИДЫ, ПОЛИКЕТОНЫ, ПОЛИЭФИРЫ И ЭПОКСИДЫ – ГЛАВНЫЕ СТАБИЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ФУЛЛЕРЕНАМИ C<sub>60</sub> И C<sub>70</sub>**

*Р. Г. Булгаков<sup>1</sup>, Ю. Г. Пономарева<sup>1</sup>, Е Ю. Невядовский<sup>1</sup>, В.П. Будтов<sup>2</sup>,  
С. Д. Разумовский<sup>3</sup>, У. М. Джемилев<sup>1</sup>*

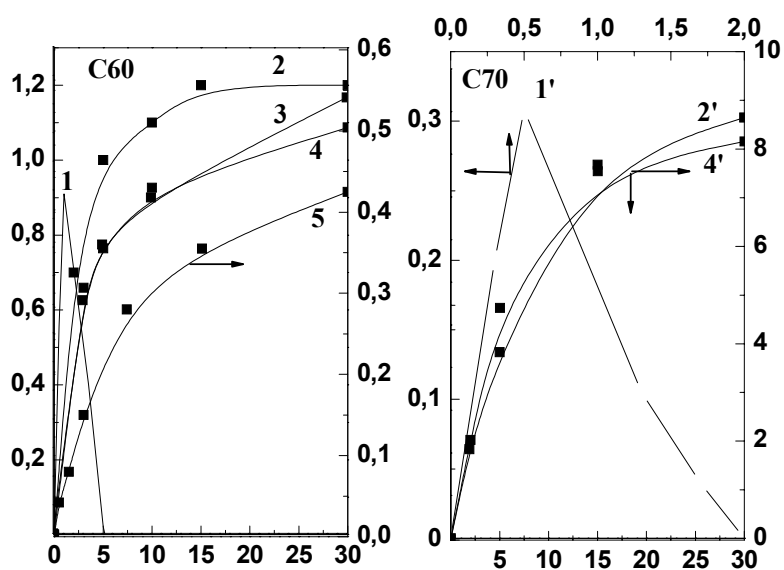
<sup>1</sup>*Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург*

<sup>3</sup>*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва*

В работе представлены результаты изучения методами элементного и химического анализа, ВЭЖХ, УФ-, ИК-спектроскопии стабильных продуктов озонлиза растворов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Предлагается использовать озонлиз растворов фуллеренов для получения рекордно высоко растворимых производных фуллеренов, обладающих физиологической активностью. Обнаружена и изучена хемилюминесценция при озонлизе растворов C<sub>70</sub>

Озонлиз – одна из первых исследуемых химических реакций фуллеренов – представляет интерес, как с точки зрения установления фундаментальных химических свойств фуллеренов и озона, так и в плане развития нового подхода к синтезу водорастворимых производных C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, перспективных для применения в медицине и фармакологии. Несмотря на более чем 10-летний период изучения озонлиза фуллеренов, здесь осталось много «белых пятен», обусловленных отсутствием надежной идентификации стабильных продуктов и механизма озонлиза. Ранее считалось [1], что



**Рисунок 1.** 1-4 - изменение содержания поликетонов, полиэфиров и суммы эпоксидов, установленное по площадям ВЭЖХ пиков, ИК полос и интенсивности Уф-поглощения от времени озонлиза растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в  $CCl_4$ .

1, 1' – пики ВЭЖХ эпоксидов  $C_{70}O_n$  ( $n = 1-4$ ) и  $C_{60}O_n$  ( $n = 1-6$ ).

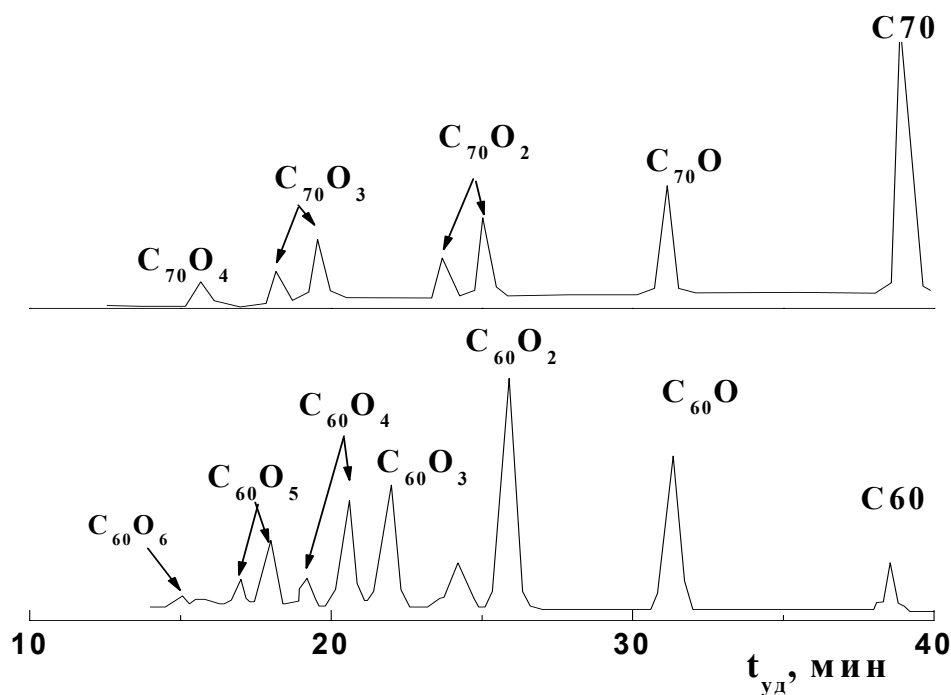
2, 2' – площади полос поглощения групп  $>C=O$  при  $1736\text{ см}^{-1}$

3 – оптическая плотность при  $\lambda = 490\text{ нм}$  растворов твердых продуктов озонлиза после действия 2,4-динитрофенилгидразина в  $MeOH$

4, 4' – площадь полос поглощения групп  $>C-O-C<$  при  $1100-1200\text{ см}^{-1}$

5 – изменение содержания активного кислорода от времени озонлиза

основные продукты озонлиза фуллеренов - эпоксиды  $C_{60}O_n$  и  $C_{70}O_n$ . В противоположность этому нами впервые установлено, что главными стабильными продуктами являются фуллереновые поликетоны, полиэферы и озониды, содержание которых растет в течение всего времени озонлиза (Рис. 1). Фуллереновые эпоксиды накапливаются в течение 0.5-2 мин, и после 5 мин озонлиза их концентрация падает до нуля. Установлено, что в результате озонлиза  $C_{70}$  образуются эпоксиды, содержащие меньшее число атомов кислорода  $C_{70}O_n$  ( $n = 1-4$ ), по сравнению с  $C_{60}$  -  $C_{60}O_n$  ( $n = 1-6$ ) (Рис. 2).



**Рисунок 2.** ВЭЖХ- хроматограммы растворов при озонлизе  $C_{60}$  и  $C_{70}$  ( $1.6 \cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$ ) в  $CCl_4$ .

Согласно данным [2] при озонлизе может образоваться только дикетон фуллерена в результате реакции интермедиата оксофуллеренкарбонилоксида (ОФКО) с ароматическим растворителем (Схема 1). В результате изучения продуктов озонлиза

фуллеренов в  $\text{CCl}_4$  нами показано, что, кроме фуллереновых дикетонов, образуются тетра-, гекса- и октакетоны, а также полиэфиры. При этом для их образования не требуется участие растворителя, т.к. они получаются в реакции диспропорционирования ОФКО (Схема 2). На Схеме 2 показано образование дикетона. Поликетоны образуются в аналогичной реакции в результате атаки озона других 6.6-связей.

Схема 1

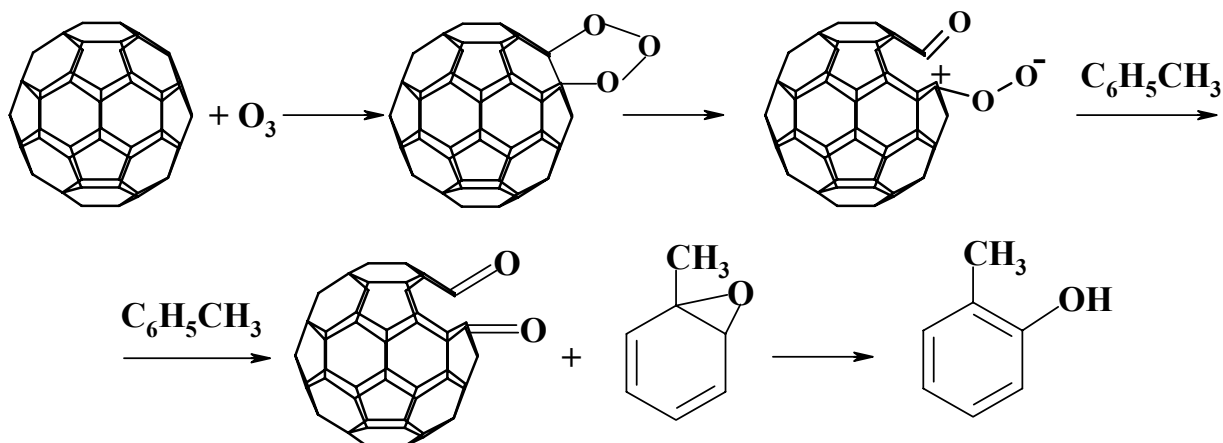
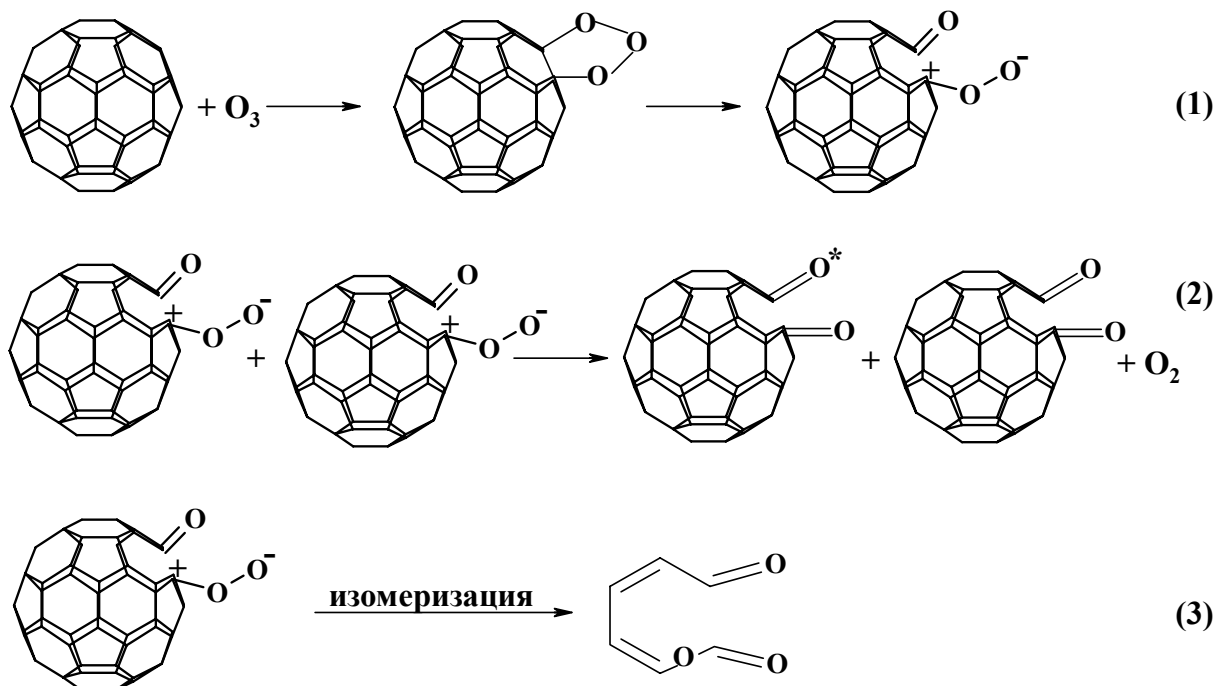


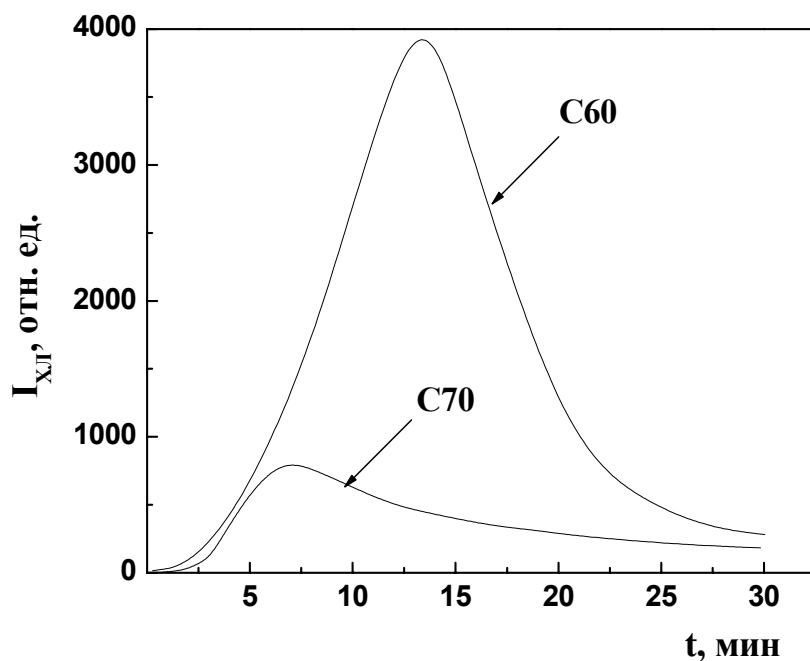
Схема 2



Оптимальной средой для получения фуллереновых оксидов является  $\text{CCl}_4$ , а не традиционный толуол, который окисляется озоном до побочных продуктов – крезолов и соединений, содержащих активный кислород. Установлено, что исчезновение фуллеренов

из реакционного раствора происходит не только в результате окисления до оксидов, но и за счет механического захвата фуллеренов в осадок. Полное окисление фуллеренов завершается только в твердой фазе образованием оксидов  $C_{60}O_{16}$  и  $C_{70}O_{14}$ .

Обнаружено, что при озонлизе фуллеренов поликетоны генерируются также в электронно-возбужденном состоянии, и именно их излучение ответственно за яркую хемилюминесценцию (ХЛ). Озонолиз – это первая ХЛ фуллеренов, которая была обнаружена нами сначала для  $C_{60}$  [3]. В данном докладе мы сообщаем о первой регистрации ХЛ при озонлизе растворов  $C_{70}$  (Рис. 3). Эта ХЛ имеет меньшую интенсивность, хотя  $C_{70}$  быстрее окисляется озоном, чем  $C_{60}$ , о чем свидетельствует более быстрое формирование кинетического максимума ХЛ для  $C_{70}$ .

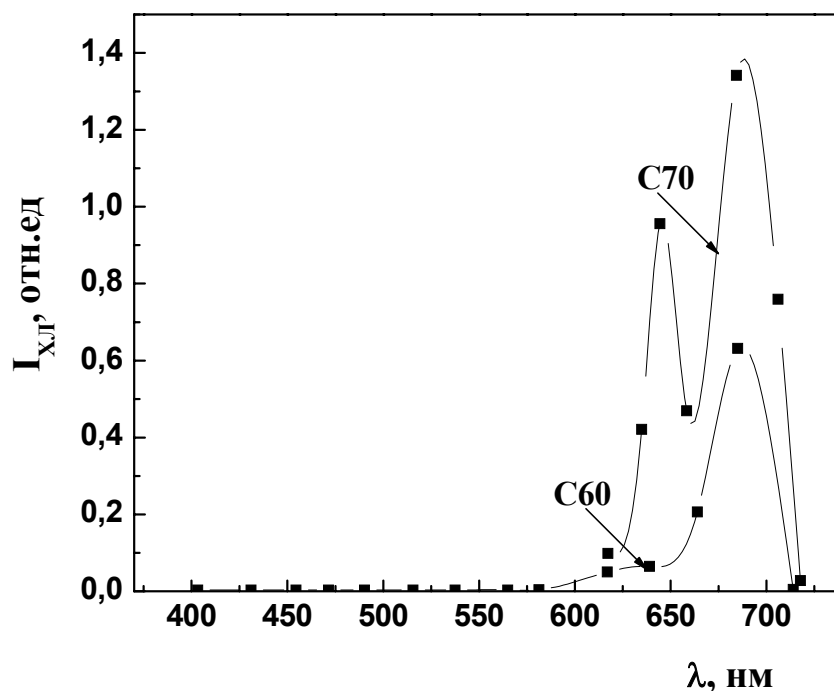


**Рисунок 3.** Зависимости интенсивности ХЛ от времени озонлиза растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$

Сравнение спектров ХЛ  $C_{70}$  и  $C_{60}$  (Рис.4) позволяет сделать вывод о том, что ХЛ  $C_{70}$  обусловлена излучением поликетонов на основе  $C_{70}$ .

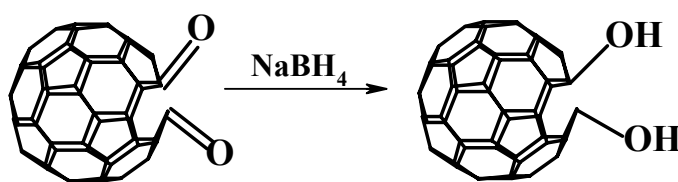
Кинетические зависимости ХЛ, измеренные параллельно с определением состава фуллереновых оксидов, позволяют в дальнейшем использовать ХЛ для регулирования озонлиза и останавливать его в момент образования оксидов, содержащих определенное число атомов кислорода, а также получать оксиды фуллеренов, содержащих только кетонные и эфирные группы. Растворимость оксидов растет с увеличением экспозиции

озонолиза (до  $5.4 \cdot 10^{-2}$  М) и со временем превышает растворимость известного [4] «рекордсмена» по этому параметру фуллеренового дендромера.

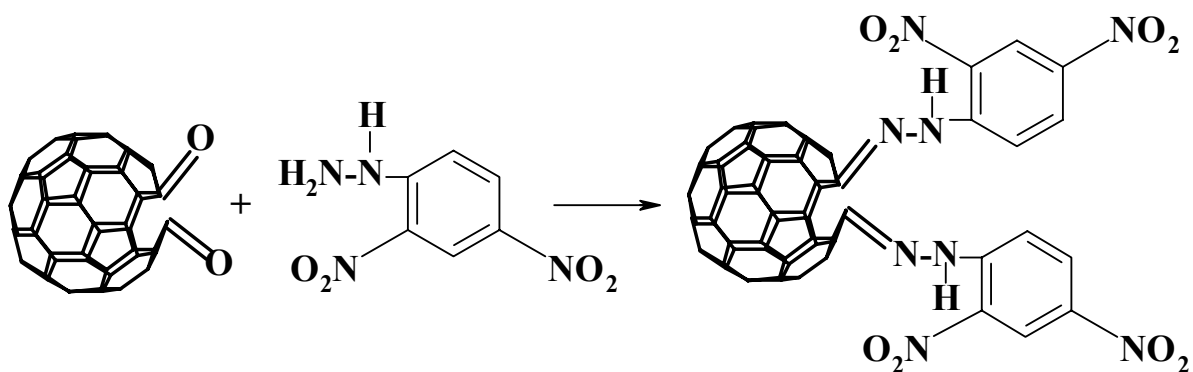


**Рисунок 4.** Спектры ХЛ при озонлизе растворов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.

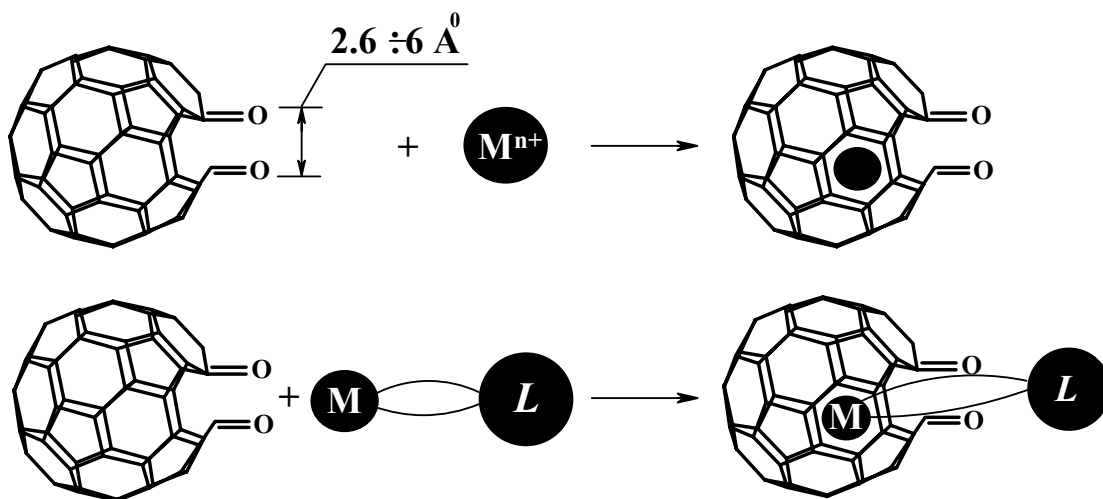
Высокая растворимость оксидов фуллеренов в воде, легкость их регулируемого синтеза позволяют предложить озонлиз растворов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> как новый способ получения водорастворимых производных фуллеренов, для создания препаратов для фармакологии и медицины. При этом физиологическую активность могут проявить как сами оксиды фуллеренов, так и их новые производные, полученные в результате превращения кетонных и эфирных групп. Так, восстановлением кетогрупп могут быть получены фуллереновые спирты – фуллеренолы -, которые, как известно [5], проявляют высокую антиоксидантную активность при лечении воспалительных процессов и ишемизированных тканей органов животных.



На первом этапе дальнейшей функционализации оксидов фуллеренов нами получены водные и спиртовые растворы первых фуллереновых гидразонов в результате реакции кетогрупп поликетонов с 2,4-дигитрофенилгидразином. Перспективность этих производных фуллеренов для создания фармакологических препаратов предопределяется широким спектром биологической активности углеводородных гидразонов: противоопухолевой, антимикробной, а также их эффективностью при лечении болезней крови.



В результате образования кето и эфирных производных фуллеренов при озонлизе происходит раскрытие гексагонов и появление в каркасе так называемых «дырок» (Рис. 5). Известные [6] квантово-химические расчеты показывают, что размер этих «дырок» может варьироваться от 2,6 Å для дикетона до 6 Å для производного, содержащего 3 эфирных и 6 кетогрупп. При этом основной остов фуллерена сохраняется.



**Рисунок 5.** Новые эндо- и эндо-экзофуллерены – потенциальные продукты взаимодействия «кластерных озоновых дырок» с ионами и комплексами металлов

Это обстоятельство открывает возможность получения новых видов кластеров – эндо-фуллеренов за счет внедрения в «дырки» ионов металлов и эндо-экзо-фуллеренов, в

которых ион металла находится внутри каркаса, а более объемный лиганд, соединенный с ионом металла мостиком, снаружи каркаса.

### Литература

1. R. Malhotra, S. Kumar, A. Satyam // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1339.
2. R.D. Beck, C. Stoermer, C. Schulz, R. Michel, P. Weis, G. Brauchle, M. M. Kappes // *J. Phys. Chem.*, 1994, **101**, 3243.
3. R. G. Bulgakov, R. G. Achmadieva, A. S. Musavirova // *12- th Intern. Conf. "Photochemical conversion and storage of solar energy"*, (Berlin, 9-14 August 1998), p. 3W90.
4. М. А. Юровская, И. В. Трушков // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2002, 343.
5. H. S. Lai, Y. Chen, W. J. Chen // *Transplant. Proc.* 200, **32**, 1272.
6. D. L. Kepert, B. W. Klare // *Inorgan. Chimic. Acta*, 2002, **327**, 41