

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ КОНДЕНСАТОВ В СИНТЕЗЕ ПОЛИГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Гончарова Е.А., Жарикова Н.В.

**Научные руководители: д-р техн. наук, проф. Чурилов Г.Н., канд. хим. наук
Исакова В.Г.**

***Сибирский федеральный университет
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН***

Фуллеренолы, или полигидроксилированные фуллерены ($C_{60}(OH)_x$, $C_{70}(OH)_x$) представляют собой производные фуллеренов с присоединенными ОН группами, при $x > 16$ растворяются в воде. Фуллеренолы обладают антиоксидантной активностью, нетоксичны и могут быть использованы в качестве компонента композиционных биоматериалов, в составе антибактериальных, противогрибковых и противовирусных средств, а также в водорастворимых охлаждающих и антифрикционных смазках [1-3].

В настоящее время использование фуллеренолов ограничено из-за отсутствия надежных способов их синтеза и высокой стоимости, прежде всего высокой стоимости исходных фуллеренов. Традиционно фуллерены получают электродуговым испарением графитовых электродов. При испарении электродов, содержащих металл, могут быть получены экзоэдральные металлофуллерены [4]. Обычно фуллерены выделяют из углеродного конденсата растворением в органических жидкостях, но из-за их малого содержания в образующемся углеродном конденсате (в среднем 7-12 %) и очень низкой растворимости фуллеренов используемые методы экстракции и хроматографии связаны с применением больших объемов растворителей и со значительными временными затратами. Кроме того, металлофуллереновые производные не растворимы, что усложняет их выделение из углеродного конденсата.

В настоящей работе предложено при получении водорастворимых фуллереновых производных вместо экстракции фуллеренов из углеродного конденсата использовать низкотемпературный отжиг дисперсного аморфного углерода (сажи). Выжигание основано на процессе термического взаимодействия конденсата с трис-ацетилацетонатом железа, протекающего в воздушной среде в режиме беспламенного низкотемпературного горения [5]. Гидроксилирование фуллеренов осуществляется в обогащенных фуллеренами конденсированных продуктах отжига. Данный подход делает принципиально возможным получение новых материалов на основе металлофуллеренов.

В качестве исходного продукта нами использованы фуллеренсодержащие углеродные конденсаты, модифицированные железом непосредственно в плазмохимическом процессе. Порошок железа вводили в один из электродов.

Для решения вопроса стабильности фуллеренов в процессах выжигания аморфного углерода из фуллеренсодержащих конденсатов мы провели исследование термического поведения смеси фуллерена C_{60} и трис-ацетилацетоната железа ($Fe(acac)_3$). Фуллерен C_{60} выделяли стандартным методом экстракции и хроматографии органическими растворителями, в качестве сорбента использовался турбостратный графит – побочный продукт синтеза фуллеренов. Отсутствие пор и большая разветвленность поверхности дает возможность эффективно разделять фуллерены на данном сорбенте с самыми низкими потерями.

При температуре около 200 °С наблюдается самовозгорание смеси $C_{60}/Fe(acac)_3$ на воздухе. В отсутствие ацетилацетоната железа возгорания фуллерена не происходит

вплоть до температуры 450 °С, то есть горение является следствием взаимодействия фуллерена с комплексом металла.

Исследование методами ТГ и ДТА процессов нагревания порошковой смеси $C_{60}+Fe(acac)_3$ на воздухе в сравнении с поведением свободной соли (рисунок 1а, б) показало, что потеря массы смеси фуллерен/ацетилацетонат железа начинается при температуре на 30° более низкой (~160 °С); в отличие от эндоэффектов в области 190 — 300° для свободной соли, на кривой ДТА смеси в этой области наблюдается слабые экзоэффекты, которые можно трактовать как соответствующие одновременному протеканию эндотермического процесса разложения $Fe(acac)_3$ и экзотермического окисления органической части комплекса. Убыль массы при 230 °С, наблюдаемая на ТГ кривой нагревания смеси ацетилацетоната железа и фуллерена, соответствует массе одного ацетилацетонатного лиганда. Таким образом, термический процесс может быть проиллюстрирован схемой 1. Термическое разложение $Fe(acac)_3$ происходит в молекуле, адсорбированной на поверхности C_{60} , по радикальному механизму с одновременным окислением органической части, которое сопровождается горением. Согласно исследованию методом рентгеновской дифракции твердофазным продуктом термической реакции смеси $C_{60}/Fe(acac)_3$ при температурах, не превышающих 230 °С, является смесь фуллерена C_{60} и наночастиц магнетита (рисунок 2а). При нагревании выше 500 °С происходит превращение исходного $Fe(acac)_3$ в оксид железа (III), фуллерены при такой температуре распадаются (рисунок 2б).

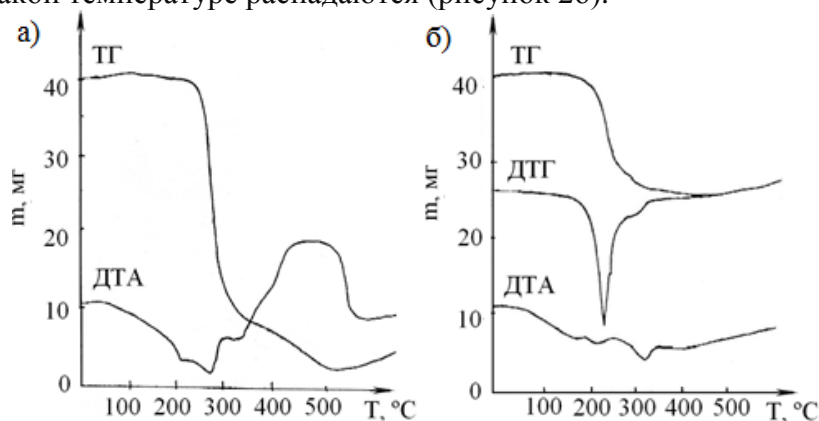


Рисунок 1 – ТГ и ДТА кривые нагревания а) $Fe(acac)_3$ и б) смеси $Fe(acac)_3/C_{60}$ (1:1)

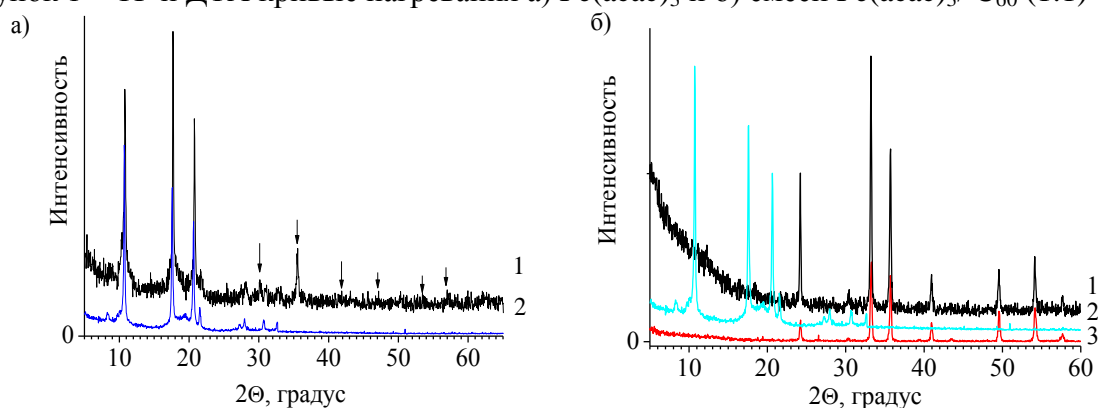
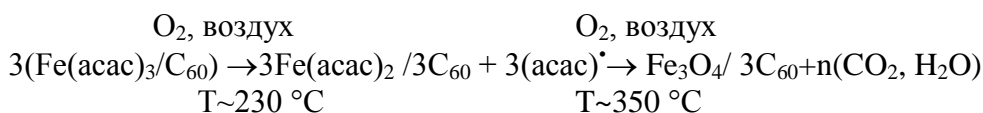


Рисунок 2 – Рентгенограммы твердофазного продукта горения смеси $C_{60}/Fe(acac)_3$ (1:1) а) при 230 °С, б) при 500 °С (1 – продукт горения, 2 – C_{60} , 3 - Fe_2O_3 , ↓ - Fe_3O_4)

Схема 1



Процесс термического разложения ацетилацетоната железа использовался нами для инициирования сжигания аморфной сажи в фуллеренсодержащем конденсате. Термические кривые окисления (ТГ и ДСК) фуллеренсодержащего углеродного конденсата, модифицированного железом, и его смеси с 10 вес. % ацетилацетоната железа показывают, что при введении ацетилацетоната железа в конденсат выжигание сажи происходит при более низкой температуре в более узком температурном диапазоне (230-440 °С). Максимальная скорость окисления сажи в смеси наблюдается при температуре почти на 100 °С ниже, чем в самом конденсате (рисунок 3).

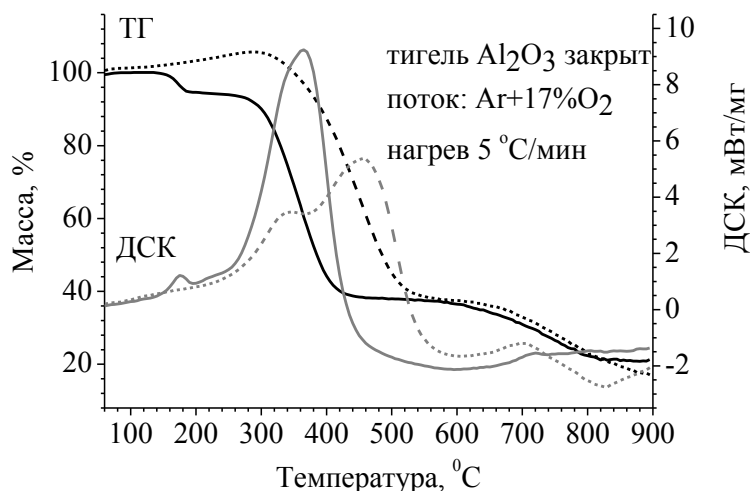


Рисунок 3 – кривые ТГ и ДСК: пунктирные линии – железосодержащий углеродный конденсат, сплошные линии – смесь железосодержащего углеродного конденсата с Fe(acac)₃

При самовозгорании и произвольном горении смеси фуллеренсодержащего углеродного конденсата и ацетилацетоната железа, убыль массы достигает 80 %, уменьшение массы связано преимущественно с термоокислением и газификацией дисперсного аморфного углерода. Твердофазным продуктом реакции по данным рентгеновского дифракционного анализа, мессбауэровской спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, является смесь фуллеренов и наноразмерными частиц железа, которые не подвергались окислению при сжигании и были стабильны к действию растворов HCl, что объясняется капсулированием частиц углеродной оболочкой.

Полученные порошки мы использовали в синтезе полигидроксилированных фуллеренов. Гидроксилирование фуллеренов проводили обработкой концентрированной азотной кислотой с последующим гидролизом в воде образовавшихся промежуточных соединений. Получены железофуллеренольные производные усредненного состава FeC₆₀O_y(OH)_x, где x+y=38-40. Состав и структура полученных соединений определялись на основании анализа методами ИК и Мессбауэровской спектроскопии, ЭПР, рентгенофлуоресцентной спектроскопии [6]. Как правило, фуллеренолы представляют собой смесь кетонных и енольных форм, которые возникают в результате внутримолекулярной пинаколиновой перегруппировки. Для кетонных форм характерно присутствие полосы в ИК спектре в области 1720 см⁻¹[7]. По данным токсикологических исследований кетонные формы фуллеренов являются более токсичными [8]. Была подобрана методика колоночной хроматографии для разделения фуллеренолов на фракции, обогащенные енольной и кетонной формой. На рисунке 4 представлены ИК спектры разделенных фуллеренолов FeC_{60/70}O_x(OH)_y.

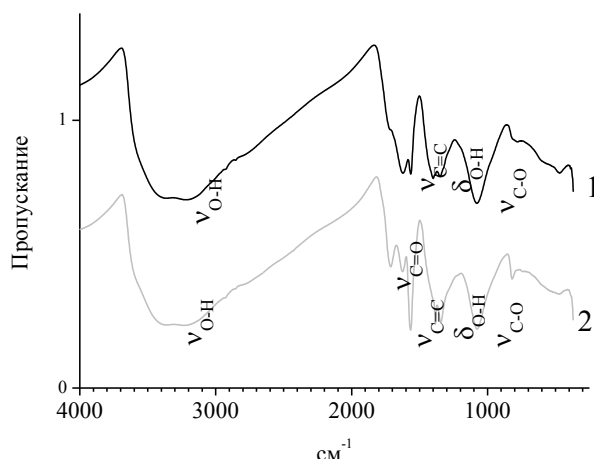


Рисунок 4 – ИК спектры фуллеренолов: 1) $\text{FeC}_{60/70}(\text{OH})_{30}$, 2) $\text{FeC}_{60/70}\text{O}_x(\text{OH})_y$, $x+y=32$

Таким образом, нами получены полигидроксильированные фуллерены из углеродного конденсата без выделения из него индивидуальных фуллеренов экстракцией органическими растворителями. В предложенном нами методе гидроксильирования фуллеренов по сравнению с методами, известными из литературы, значительно сокращены временные затраты и стоимость используемых реагентов за счет исключения стадий экстракции фуллеренов. Использование в качестве исходного продукта фуллереносодержащих конденсатов, модифицированных железом, позволило получить железофуллеренольные производные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиотровский, Л. Б. Фуллерены в биологии / Л. Б. Пиотровский, О. И. Киселев. – СПб.: ООО «Издательство «Росток»» – 2006. – 336с.
2. Rajagopalan M., Oh I.-K. Fullereneol-Based Electroactive Artificial Muscles Utilizing Biocompatible Polyetherimide // ACS NANO. – 2011. – V. 5 – №.3 – P. 2248–2256
3. Liu Y.H., Wang X.K., Liu P.X. et al Modification on the tribological properties of ceramics lubricated by water using fullereneol as a lubricating additive // Science China Technological Sciences. – 2012. – V. 55. – №.9. – P. 2656–2661
4. Р.О. Кочконян, М.М. Нечитайлов, А.Н. Заритовский Синтез и строение сверхструктурных координационных комплексов фуллерена C_{60} с атомами железа и никеля // Молекулярные технологии. Т 14. – 2010. – С. 44 – 69
5. Isakova V.G., Petrakovskaya E. A., Isakov V. P., Goncharova E. A., Tolokonnikova Yu. E., Metal containing powder compositions based on fullerite, fullereneol and ultra-dispersed diamonds // Joint International Conference Nanocarbon & Nanodiamond. St. Petersburg – 2006. – P. 75
6. Исакова В. Г., Гончарова Е. А., Баяков О. А., Чурилов Г. Н. Гидроксильирование фуллеренов, модифицированных наночастицами железа // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – №. 7. – С. 1093-1097
7. Chiang L. Y., Upasani R. B., Swirczewski J. W., Soled S. Evidence of Hemiketals Incorporated in the Structure of Fullerols Derived from Aqueous Acid Chemistry // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 5453-5457.
8. Sayes C. M., J. D. Fortner, W. Guo, D. Lyon et al. /The Differential Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerenes // Nano Letters. – 2004. – V. 4. – №10. – P. 1881 – 1887