

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ» (СФУ)

На правах рукописи

*Гончарова*

**Гончарова Елена Анатольевна**

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ ФУЛЛЕРЕНОВ И  
ФУЛЛЕРЕНОЛОВ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Чурилов Григорий Николаевич

Красноярск – 2017

## Оглавление

Оглавление .....	2
Введение .....	4
Глава 1 Фуллерены и фуллеренолы. Синтез и выделение .....	12
1.1 Фуллерены .....	12
1.2 Методы синтеза фуллеренов .....	13
1.3 Способы выделения фуллеренов .....	15
1.4 Применение фуллеренов .....	19
1.5 Фуллеренолы и их получение .....	22
1.6 Перспективы применения фуллеренолов .....	25
1.7 Железосодержащие фуллерены и фуллеренолы .....	28
Выводы к главе 1 .....	32
Глава 2 Фуллеренсодержащие углеродные конденсаты .....	33
2.1 Получение фуллеренсодержащих углеродных конденсатов .....	33
2.2 Анализ фуллеренсодержащих углеродных конденсатов .....	34
2.3 Выделение фуллеренов из углеродных конденсатов .....	37
2.4 Гидроксирование фуллеренов .....	39
2.5 Выделение наночастиц железа из углеродного конденсата, содержащего фуллерены и железо .....	44
Выводы к главе 2 .....	47
Глава 3 Взаимодействие фуллерена $C_{60}$ и трис-ацетилацетоната железа .....	48
3.1 Исследование взаимодействия фуллерена $C_{60}$ с трис-ацетилацетонатом железа методами термического анализа .....	48
3.2 Исследование твердофазных продуктов термической реакции фуллерена $C_{60}$ с трис-ацетилацетонатом железа методом рентгеновской дифракции .....	51
3.3 Исследование продуктов термической реакции смеси фуллерена $C_{60}$ и трис-ацетилацетоната железа методом ЭПР .....	53
Выводы к главе 3 .....	58

Глава 4 Получение фуллеренолов и железосодержащих фуллеренолов на основе процессов термического и химического окисления фуллеренсодержащих углеродных конденсатов .....	59
4.1 Взаимодействие фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа .....	59
4.2 Гидроксилирование фуллеренов в продуктах термических реакций фуллеренсодержащего углеродного конденсата и трис-ацетилацетоната железа .....	61
4.3 Хроматографические исследования фуллеренолов .....	64
4.4 Взаимодействие фуллеренсодержащего углеродного конденсата, модифицированного железом, с трис-ацетилацетонатом железа .....	66
4.5 Исследование твердофазных продуктов термической реакции фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа .....	69
4.6 Гидроксилирование фуллеренов в продуктах термических реакций железосодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа .....	74
4.7 Исследования полигидроксилированных фуллеренов методом инфракрасной спектроскопии .....	74
4.8 Хроматографические исследования полигидроксилированных фуллеренов .....	75
4.9 Исследование полигидроксилированных фуллеренов методами ЭПР и мёссбауэровской спектроскопии .....	77
4.10 Теоретические исследования структур молекул желозофуллеренолов .....	81
Выводы к главе 4 .....	92
Глава 5 Исследование противоопухолевой и антиметастатической активности фуллеренолов .....	93
Выводы к главе 5 .....	96
Заключение .....	97
Список условных обозначений .....	98
Список литературы .....	100

## Введение

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Эта работа находится в общем русле фундаментальных проблем управляемого окисления углеродных продуктов. В работе рассматриваются вопросы получения водорастворимых порошков полигидроксилированных фуллеренов (фуллеренолов) и железосодержащих полигидроксилированных фуллеренов непосредственно из фуллеренсодержащих углеродных конденсатов.

Фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ , ...,  $C_{2n}$ ) являются молекулярной формой углерода. Одно из наиболее значимых и широко развиваемых направлений в сфере современных технологий – это изучение возможностей использования фуллеренов и наноматериалов, полученных на их основе, в медицинских целях. Фуллерены – растворимая форма углерода, но растворяются они только в токсичных органических растворителях, таких как сероуглерод, бензол и его производные. Для применения фуллеренов в медицинских исследованиях часто необходимо получать их водорастворимые формы. Путем гидроксилирования синтезируют водорастворимые формы фуллеренов – фуллеренолы  $C_{60,70}(O)_n(OH)_m$ . Фуллеренолы привлекают внимание исследователей благодаря своей противовирусной активности, антирадикальным свойствам, способности генерировать активные формы кислорода при фотодинамической терапии опухолей.

Для применения фуллеренов в томографии, а также в терапевтических целях, актуально получить их водорастворимые формы, связанные с магнитным металлом, например железом. Кроме того, свойства металлических наночастиц, в частности железа, как биологических реагентов, в том числе для терапии опухолей, широко исследуются в настоящее время. В работе Я. И. Пуховой и соавторов [1] впервые сообщалось о свойствах железосодержащих водорастворимых производных фуллеренов регулировать кинетику генерации

активных форм кислорода клетками, однако в индивидуальном виде эти производные не были выделены, их состав не был идентифицирован. В связи с этим актуальными являются получение и исследование биологической активности новых водорастворимых структур фуллеренол - металл, в которых растворимость в воде гидрофобных по своей природе частиц металлов и фуллерена будет обеспечиваться высоким содержанием гидрофильных гидроксильных групп, присоединенных к фуллерену.

В настоящее время как исследование, так и применение фуллеренолов сдерживаются их высокой стоимостью, которая связана с низкой экономической эффективностью технологий получения и самих фуллеренов, и их производных.

Большинство методов синтеза фуллеренолов предполагают предварительную экстракцию фуллеренов из продуктов термического разложения графита – углеродных конденсатов, – получаемых при электродуговом испарении графита. Из-за малого содержания фуллеренов в углеродных конденсатах и очень низкой их растворимости стадии экстракции, разделения и очистки фуллеренов являются высоко затратными, именно они определяют высокую стоимость фуллеренов и, как следствие, их производных. Кроме того, используемые растворители образуют с фуллеренами трудно разрушимые сольваты, проявляющие токсические свойства в опытах *in vivo*. Поэтому для последующего использования фуллеренов в качестве объекта биомедицинских исследований важно найти способ их выделения, позволяющий избежать применения органических растворителей.

Недавно группой ученых из Санкт-Петербургского государственного университета был предложен метод синтеза фуллеренолов напрямую из углеродного конденсата [2]. Метод основан на обработке фуллеренсодержащего углеродного конденсата раствором едкого натрия с добавлением межфазного катализатора (гидроксида тетрабутиламмония) в течение 3 суток. Однако вместо фуллеренолов в результате получают смеси натрий-содержащих оксифуллеренолов. Известно, что присутствие ионов натрия в растворе приводит

к агломерации фуллеренолов, что снижает их растворимость и биологическую активность.

В настоящей работе предложен синтез фуллеренолов непосредственно из фуллереносодержащего углеродного конденсата. Вместо стадии экстракции фуллеренов предлагается использовать термоокисление аморфного углерода в фуллереносодержащем углеродном конденсате, инициируемое трис-ацетилацетонатом железа, с последующим прямым окислением фуллеренов в обогащенном фуллеренами материале без использования щелочи. Данный подход позволяет исключить применение органических растворителей и делает принципиально возможным получение новых водорастворимых порошковых материалов на основе железофуллеренов при использовании в качестве исходного реагента фуллереносодержащих углеродных конденсатов, модифицированных железом.

### **Цели и задачи:**

**Цель** диссертационной работы – получение порошков железосодержащих фуллеренов и фуллеренолов на основе процессов термического и химического окисления фуллереносодержащих углеродных конденсатов.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать термическое поведение порошковых смесей фуллерена  $C_{60}$  с трис-ацетилацетонатом железа методом термического анализа;
2. Установить состав продуктов термического взаимодействия порошковых смесей фуллереносодержащего углеродного конденсата и фуллереносодержащего модифицированного железом углеродного конденсата, с трис-ацетилацетонатом железом;
3. Синтезировать железосодержащие фуллеренолы;
4. Охарактеризовать состав и физико-химические свойства синтезированных фуллеренолов.

### **Научная новизна**

Впервые показано, что термический процесс взаимодействия порошковых смесей фуллеренсодержащего углеродного конденсата с ацетилацетонатами металлов протекает в режиме низкотемпературного термоокисления и позволяет осуществить газификацию аморфной компоненты углеродного конденсата без потери фуллеренов. Также установлено, что использование продуктов термического взаимодействия углеродных конденсатов с трис-ацетилацетонатом железа в качестве прекурсоров в синтезе фуллеренолов позволяет получить фуллеренолы с высоким числом гидроксильных групп. Использование в качестве прекурсора продуктов термического взаимодействия железосодержащих углеродных конденсатов с ацетилацетонатом железа позволило впервые синтезировать железосодержащие фуллеренолы.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Предложенный и апробированный новый подход к синтезу фуллеренолов и железосодержащих фуллеренолов на основе использования в качестве исходного материала непосредственно фуллеренсодержащих конденсатов, и удаления из них аморфного углерода, позволяет исключить использование токсичных органических растворителей при получении фуллеренолов. Предложенная технология экологически более безопасна и позволяет значительно сократить временные затраты.

Показано, что железосодержащие фуллеренолы обладают более высокой противоопухолевой активностью по сравнению с фуллеренолами, не содержащими железо.

### **Методология и методы исследования**

Основной частью работы является разработка методики получения порошков железосодержащих фуллеренов и фуллеренолов, анализ полученных соединений и изучение их свойств. Для достоверной характеристики полученных

соединений в работе используются следующие методы: энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (энергодисперсионный детектор INCA x – sight), фотоэлектронная спектроскопия (фотоэлектронный спектрометр UNI-SPECS, SPECS), высокоэффективная жидкостная хроматография и оптическая спектроскопия (жидкостной хроматограф Agilent Technologies Series 1200, UV-Vis detector), дифференциальная сканирующая калориметрия (система синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C, Jupiter), инфракрасная спектроскопия (ИК спектрометр Vertex-70), комбинационное рассеяние света (спектрометр комбинационного рассеяния Bruker RFS 100/S), мёссбауровская спектроскопия (мессбауэровский спектрометр MC1104Ем с источником  $^{57}\text{Co}$  (Cr)), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР спектрометр RE 1208), рентгенодифракционный анализ (дифрактометр ДРОН-4-07), рентгенофлуоресцентный анализ (рентгено-флуоресцентный спектрометр Bruker S4 Pioneer).

### **Достоверность научных результатов**

Представленные в работе экспериментальные исследования были проведены с использованием современных и апробированных методик на высокоточных приборах и установках. Результаты, представленные в диссертации, не противоречат экспериментальным и теоретическим данным других исследователей, опубликованным в открытой печати.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методика получения фуллеренолов непосредственно из фуллеренсодержащего углеродного конденсата с использованием термоокисления нефуллеренового углерода в термических реакциях с трис-ацетилацетонатом железа.

2. Экспериментальные результаты исследования состава фуллеренсодержащего углеродного конденсата, полученного испарением графитовых электродов, допированных железом.

3. Результаты исследования термического взаимодействия порошковых смесей фуллеренсодержащего углеродного конденсата и фуллерена  $C_{60}$  с трис-ацетилацетонатом железа.

4. Методика синтеза водорастворимых порошков железосодержащих фуллеренолов.

### **Личный вклад автора**

Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором, а также в соавторстве.

Непосредственно автором в представленной работе выполнены эксперименты по исследованию термического взаимодействия смесей фуллеренсодержащих углеродных конденсатов с трис-ацетилацетонатом железа и фуллерена  $C_{60}$  с трис-ацетилацетонатом железа, получены образцы фуллеренолов для исследований. Задачи экспериментальных исследований по диссертационной работе сформулированы научным руководителем. Обсуждение и интерпретация полного набора экспериментальных данных проводились совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: международная конференция «Наночастицы в конденсированных средах» Белоруссия, Минск, 2008; международная научная конференция «Решетневские чтения», Красноярск, 2008; научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение» V Ставеровские чтения, Красноярск, 2009; международная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии», РСНЭ-НБИК, Москва, 2009; Евразийский конгресс по медицинской физике и инженерии, Москва, 2010; Международная научно-практическая конференция «Высокие технологии,

фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине», Санкт-Петербург, 2011; IX Всероссийская научно-техническая конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, Красноярск, 2013.

### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах: Вестник СибГАУ, Журнал прикладной химии, Журнал Сибирского федерального университета.

### Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 113 страниц, диссертация содержит 55 рисунков, 7 таблиц, 130 библиографических ссылок.

Во введении дана оценка актуальности проблемы, определены цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе приведены литературные данные, касающиеся способов получения фуллеренов и фуллеренолов, рассмотрены перспективы их применения. В заключение показана актуальность данной работы в сравнении с ранее выполненными исследованиями.

Во второй главе приведены данные исследования физико-химическими методами состава фуллеренсодержащих углеродных конденсатов, образующихся при распылении в электрической дуге высокочастотного диапазона графитовых электродов и графитовых электродов, допированных железом (соответственно Ф-УК и Fe/Ф-УК), и состава фуллеренолов, синтезированных на основе фуллерена C<sub>60</sub>, выделенного традиционными способами из Ф-УК и Fe/Ф-УК.

В третьей главе приводятся данные исследования методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) процесса термического взаимодействия порошковых смесей C<sub>60</sub> с триацетилацетонатом железа Fe(acac)<sub>3</sub>, протекающего при нагревании в воздушной

среде с низкотемпературным (160–250°C) окислением органической части комплекса железа. Исследование состава конденсированных продуктов реакции методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало, что они являются порошковыми композитами  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{60}$ .

Четвертая глава посвящена разработке методики синтеза водорастворимых смешанных фуллеренолов с использованием в качестве исходного материала непосредственно углеродных конденсатов (Ф-УК и Fe/Ф-УК). В основе методики лежит термоокисление аморфного углерода в порошковых смесях углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа. По результатам сравнения термических кривых (ДСК, ТГ) нагревания на воздухе показано, что окисление смеси Fe/Ф-УК + Fe(acac)<sub>3</sub> происходит при более низкой температуре, в более узком температурном диапазоне, чем окисление Fe/Ф-УК. Фуллеренолы получены жидкофазным окислением фуллеренов в продуктах термической реакции порошковых смесей и выделением индивидуальных соединений методами хроматографии.

Анализ полученных целевых продуктов проводился методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), инфракрасной спектроскопии (ИК), мёссбауровской спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии. Приведены результаты квантово-механических расчетов для определения структурной формулы энергетически выгодных изомеров молекул железосодержащих фуллеренолов.

В пятой главе приведены результаты исследования антибластомных свойств полученных фуллеренолов, предложены области их практического применения.

## Глава 1 Фуллерены и фуллеренолы. Синтез и выделение

### 1.1 Фуллерены

Фуллерен – это единственная молекулярная форма углерода. Молекулы фуллерена представляют собой замкнутые многогранники, состоящие из атомов углерода. Фуллерен получил свое название в честь изобретателя Бакминстера Фуллера, поскольку своей формой молекула  $C_{60}$  напоминает предложенные им сферические архитектурные конструкции, состоящие из шестиугольников и пятиугольников.

Теоретическая возможность существования фуллеренов обсуждалась в работах советских ученых Д. А. Бочвара и Е.Г. Гальперна еще в 1973 году [3] – за 12 лет до их открытия группой американских ученых под руководством Г. Крото [4]. Молекула фуллерена состоит из 12 пятиугольников и  $(n/2 - 10)$  шестиугольников, где  $n > 20$ . Молекула фуллерена состоит из 12 пятиугольников и  $(n/2 - 10)$  шестиугольников, где  $n > 20$ . Количество шестиугольников определяет тип фуллерена. Трехкоординированные атомы углерода в фуллерене образуют единую  $\pi$ -электронную систему. Общепринятым названием фуллеренов в твердом состоянии является фуллерит. Иногда фуллерит, наряду с алмазом и графитом, рассматривается как третья аллотропная модификация углерода. Фуллерены считаются наиболее чистой формой углерода. Действительно, внешние атомы углерода, как у графита, так и у алмаза, находящиеся на поверхности кристаллов, чрезмерно активны и всегда связаны с атомами или группами атомов (H, OH и т.п.). Молекулы фуллеренов с такими атомами или группами можно связать лишь проведя соответствующие химические реакции.

## 1.2 Методы синтеза фуллеренов

Крото и Смолли удавалось получать только следовые количества фуллеренов. В 1991 г. немецкий ученый В. Кретчмер обнаружил, что в саже, получаемой при испарении углеродных электродов в атмосфере гелия, содержится от 0,2 до 0,5 масс.% фуллеренов [5]. Электродуговой метод Кретчмера впервые позволил получать фуллерены в граммовых количествах, что открыло широкие перспективы для их дальнейшего исследования и практического применения.

Первая установка для синтеза фуллеренов в макроколичествах представляла собой стеклянный колпак с устройствами для откачки и напуска газов, внутри находились два графитовых электрода. При подаче тока между электродами возникала электрическая дуга с температурой 2500–3000°C, испаряемый углерод конденсировался на охлаждаемых стенках реактора. При индуктивном нагревании углеродных электродов в атмосфере гелия фуллерены образуются при температуре 2700°C и выше, хотя углерод начинает испаряться уже при температуре 2500°C. Принцип работы установки Кретчмера успешно используется исследователями не только для получения фуллеренов, но и для синтеза углеродных нанотрубок [6].

В ИФ СО РАН разработан плазмохимический реактор для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении [7, 8]. Реактор состоит из двух камер, внутри основной камеры расположены держатели графитовых электродов. Между электродами осуществляется электрический дуговой разряд, под действием которого материал электродов распыляется в инертной среде (в атмосфере гелия). Питание дуги может осуществляться от источников постоянного тока, переменного тока промышленной частоты 50 Гц и переменного тока высокой частоты килогерцового диапазона. Примеси кислорода и водорода в электрической дуге значительно снижают содержание фуллеренов в

образующемся конденсате. Чтобы избежать трудоемких операций, связанных с вакуумированием камеры реактора, синтез проводят в потоке гелия. В углеродном конденсате, получаемом на установке, содержится от 4 до 12% фуллеренов. Кроме фуллеренов в реакторе могут быть получены углеродные нанотрубки, при одновременном распылении графитовых электродов с порошком металлов образуются металлические частицы, покрытые углеродной оболочкой.

Фуллерен может быть получен сжиганием смесей бензол/кислород/аргон при низком давлении (5,3 кПа) и температуре пламени 1800°C [6]. В этих условиях только около 3% газовой смеси переходит в сажу и около одной трети образующейся сажи представляет собой C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, соотношение достигает C<sub>70</sub>/C<sub>60</sub> = 0,4, что в три раза выше, чем в первых электродуговых установках. Фуллерены также получают при пиролизе нафталина в токе аргона при 1000°C. При этом скелет молекулы нафталина, по-видимому, является мономерной единицей при построении фуллереновых кластеров [6]. Поиски фуллеренов в других сажах и углеродсодержащих порошках (например, выхлопы при сгорании дизельного топлива, активированный уголь, порошки для ксероксов и другие) дали отрицательный результат [6].

В работах [9, 10] C<sub>60</sub> был выбран в качестве первой модели для химического синтеза фуллеренов, поскольку является наиболее полно охарактеризованным фуллереном, а сравнение с аутентичным образцом обязательно для любого сложного органического синтеза. Этот метод обладает беспрецедентной избирательностью, поскольку позволяет получить C<sub>60</sub>, исключая все другие фуллерены. Тем не менее из-за сложности исполнения и малого выхода C<sub>60</sub> он не может конкурировать с плазмохимическими методами.

### 1.3 Способы выделения фуллеренов

Во всех способах синтеза фуллеренов, за исключением предложенного в работах [9, 10], образуется смесь, которая состоит из углеродной сажи, фуллеренов различного состава ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , и т.п.), может содержать частицы графита, металлов и молекулы примесей, как правило, полиароматических углеводородов.

Наиболее распространенный способ извлечения фуллеренов из углеродного конденсата включает в себя экстракцию фуллеренов из сажи в виде раствора в органическом растворителе. Растворители, используемые для извлечения фуллеренов, должны удовлетворять следующим требованиям: хорошо растворять фуллерены, обладать как можно более низкой температурой кипения, не являться огнеопасными, взрывоопасными и токсичными, а также иметь невысокую цену. Чаще всего для выделения фуллеренов используют бензол, толуол, ортоксилол [11]. После экстракции производится выпаривание раствора фуллеренов для кристаллизации целевого продукта и регенерации растворителя. Существенным недостатком данного способа является наличие большой массы пожароопасных и токсичных растворителей, необходимых для извлечения даже небольшого количества фуллеренов. Фуллерены сравнительно малорастворимы в органических растворителях и поэтому объемно-массовое соотношение растворитель/углеродный конденсат (л/кг) составляет от 50/1 до 10/1 [12]. Также к недостаткам этого способа относятся операции отделения раствора фуллеренов от мелкодисперсной сажи, выпаривание раствора и регенерация растворителя.

В работе [13] предложен способ выделения фуллеренов из сажи сублимацией в вакууме. В установке для синтеза фуллеренов в зону электродугового испарения графита предлагается подавать поток гелия, который увлекает частицы сажи и пары фуллеренов в зоны их селективной конденсации. Недостатком данного способа является пылеунос рыхлой сажи потоком газа из

зоны конденсации, загрязнение этой сажей зоны конденсации фуллеренов, а использование пылеудерживающих фильтров усложняет конструкцию установки, приводит к резкому возрастанию газодинамического сопротивления тракта и практическому прекращению процесса [12]. Авторами патента [12] для упрощения процесса получения фуллеренов предложено добавлять растворитель в конденсат при перемешивании до образования пасты прежде чем производить выделение фуллеренов методом сублимации в вакууме. В качестве растворителя могут быть использованы бензол, ксилол или вода с добавкой небольшого количества водорастворимой органической жидкости, например, спирта. Сублимацию фуллеренов производят при температуре от 580 до 800°C в вакууме. При использовании компактной сажи пылепереноса из зоны нахождения сажи в зону конденсации фуллеренов не происходит [12].

В распространенных способах получения фуллеренов на выходе получают смесь фуллеренов, которая требует последующего разделения. Раствор этой смеси помещают в хроматографическую колонку и подвергают элюированию органическим растворителем. В качестве сорбента в колонке может использоваться оксид алюминия [13], чистый или модифицированный силикагель, поли(дибромстирол)/дивинилбензол [14], смесь силикагеля и активированного углерода [15] и др. Используемые в настоящее время методы позволяют получать в основном  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Эти соединения коммерчески доступны. Высшие и эндоэдральные фуллерены можно получить в существенно меньших количествах [6].

Хроматографические способы разделения фуллеренов обладают низкой производительностью, обусловленной большим расходом растворителей, низкой скоростью элюирования и потерями продукта на хроматографической колонке.

Существенным недостатком всех методов извлечения фуллеренов, в которых используется их растворение, является образование твердых сольватов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в системах с ароматическими растворителями (Таблица 1.1) [16, 17]. Рентгеноструктурные исследования показали, что  $C_{60}$  в контакте с бензолом дает

в твердой фазе сольваты вплоть до  $C_{60} \cdot 4C_6H_6$  [18]. Очень вероятно, что предыстория твердых препаратов может оказывать влияние на характер продуктов их дальнейшей модификации [19, 20].

Таблица 1.1 – Состав твердых сольватов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с ароматическими растворителями [15]

Фуллерен-растворитель	Состав сольвата ( $C_n$ /растворитель)
$C_{60}$ -бензол	1:(3,8±0,2)
$C_{60}$ -толуол	1:(1,8±0,2)
$C_{60}$ -бромбензол	1:(2,0±0,2)
$C_{60}$ -1,2-диметилбензол	1:(2,0–3,4)
	1:(2,1±0,2)
$C_{60}$ -1,3-диметилбензол	1:(2,3-3,6)
$C_{60}$ -1,2-дихлобензол	1:(2,0±0,5)
$C_{60}$ -1,3-дихлорбензол	1:(2,3±0,5)
$C_{60}$ -1,3,5-триметилбензол	1:(2,0-4,0)
	1:(0,5±0,2)
$C_{60}$ -1,2,4-триметилбензол	1:(1,7–2,4)
$C_{70}$ -1,2-диметилбензол	1:(3,0–4,0)
	1:(2,0±0,5)
$C_{70}$ -1,2-дихлобензол	1:2
$C_{70}$ -бромбензол	1:(1,9±0,2)

\* – свежеприготовленный образец

\*\* – образец после хранения

Традиционными стадиями очистки фуллеренов в настоящее время остаются высокочрезвычайно затратные стадии экстракции и хроматографирования токсичными органическими растворителями. Рассмотрим методы, которые принципиально возможно использовать в качестве альтернативы экстракции фуллеренов.

При очистке углеродных нанотрубок, полученных дуговым методом, и детонационных наноалмазов используется окисление аморфной сажи на воздухе или в атмосфере кислорода при температурах от 400 до 600°C или в атмосфере  $CO_2$  при температуре 850°C [21] с последующей длительной обработкой

концентрированными азотной, серной или соляной кислотами, а также их смесями (0,5–35 ч.) [22, 23]. Эти методы основаны на том, что аморфный углерод и графит быстрее взаимодействуют с окислителями, чем углеродные нанотрубки и детонационные наноалмазы. Данный подход нельзя применить к фуллеренам, поскольку они окисляются при температурах примерно на 200°C ниже, чем нанотрубки [21], при температуре 430°C происходит частичное превращение фуллеренов в аморфный углерод, которое, однако, может быть связано с загрязнением образца остатками органических растворителей [24]. При нагревании до температуры 600°C на воздухе фуллерены выгорают с полной потерей массы [25], кроме того, фуллерены взаимодействуют с кислотами с образованием растворимых продуктов [26]. В работе [27] показано, что окисление фуллереновой черни (остатка после извлечения фуллеренов) происходит при более низких температурах – почти на 100°C ниже, чем окисление фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, извлеченных бензолом. Это делает принципиально возможным очистку фуллеренов от примесей аморфного углерода в плазменных конденсатах сжиганием аморфного углеродного углерода без газификации фуллеренов.

В работе [28] авторы впервые использовали ацетилацетонаты ряда металлов в качестве активаторов горения алмазо-углеродной шихты в процессе очистки наноалмазов детонационного синтеза. Введение порошка ацетилацетоната металла (Na, Mg, Cr, Cu, Fe или Pt) в шихту вызывало возгорание при относительно низкой температуре (менее 200°C) и последующее горение без значительного повышения температуры. Использование добавок в шихту триацетилацетоната железа позволило осуществить окисление основной массы «неалмазной» фракции углерода уже при ~300°C. В работе [29] сообщалось о низкотемпературном горении на воздухе порошковых смесей фуллерита и детонационных наноалмазов с ацетилацетонатами металлов.

## 1.4 Применение фуллеренов

Чаще всего фуллерены находят применение в полупроводниковой технике и наноэлектронике. Это фотодиоды, транзисторы, солнечные батареи [6, 30]. Фуллерен  $C_{60}$ , обладая высокой электроотрицательностью, легко образует комплексы с переносом заряда, где выступает акцептором электронов. В диадах, состоящих из фуллерена в качестве акцептора, ковалентно связанного с фотоактивным донором, под действием света происходит фотоиндуцированный электронный переход [6, 31].

Фуллерены нашли применение в качестве компонент антифрикционных материалов [32–34], добавка фуллеренов к охлаждающему маслу позволяет уменьшить коэффициент трения скольжения подшипников и положительно влияет на износостойкость узлов трения благодаря образованию на поверхности трения фуллерено-полимерной пленки, играющей защитную роль [34].

Перспективным направлением оказалось использование фуллеренов для выращивания алмазных пленок [35–37]. Под действием микроволнового излучения молекулы  $C_{60}$  распадаются на углеродные пары C–C. Осаждаясь на поверхности  $SiO_2$ , они образуют крошечные кристаллы алмаза, а из них – гладкие алмазные пленки. Они существенно лучше, чем пленки, получаемые ранее при разложении метана. Полученные пленки могут применяться для повышения износостойкости движущихся частей машин и механизмов [35].

Предполагается, что фуллерены и их эндоэдральные производные, включающие внутрь углеродного каркаса атомы с полуцелым спином, например, водород или фосфор, могут использоваться в квантовых компьютерах [38].

Нелинейные оптические свойства растворов, полимеров, жидких кристаллов и стеклянных матриц, содержащих фуллерены, позволяют использовать их в качестве оптических ограничителей излучения [39].

Перспективно применение фуллеренов в аналитической химии. На их основе созданы и создаются новые стационарные фазы для жидкостной и газовой хроматографии, химические сенсоры. Силикагель, модифицированный  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , является удобной стационарной фазой для разделения полиароматических и неароматических углеводородов, а чистый  $C_{60}$  – для разделения полиароматики и алкилбензолов [40]. Химические сенсоры на основе  $C_{60}$  позволили снизить предел обнаружения ряда ионов [6].

Большими перспективами обладают фуллерены и их производные для применения в биологии и медицине [6, 41–51]. Молекулы фуллеренов обладают высокой электроотрицательностью и выступают в химических реакциях как сильные окислители [52, 53]. Фуллерен способен нейтрализовать свободные радикалы, захватывая у них свободные электроны на незанятые орбитали своего внешнего электронного облака. Свободные радикалы в таком случае, теряя свои неспаренные электроны, превращаются в неактивные незаряженные неопасные молекулы.

Уникальная способность фуллерена  $C_{60}$  и его производных улавливать радикалы открывает возможности их использования при лечении нейродегенеративных заболеваний [6, 41]. Многие нейродегенеративные заболевания порождаются избыточным продуцированием радикалов NO, возникающих из-за гипервозбуждения рецепторов глутаминовой кислоты. Поэтому соединения, действующие как ловушки радикалов, способны предотвращать гибель нейронов [6, 41].

При облучении светом фуллерен может переходить из основного состояния в возбужденное  $^1C_{60}$ . В результате межсистемного перехода эти короткоживущие частицы превращаются в долгоживущие  $^3C_{60}$ . В присутствии молекулярного кислорода фуллерен может переходить в основное состояния, передавая энергию кислороду и превращая его в синглетный кислород  $^1O_2$  [54–56]. С другой стороны, в присутствии кислорода фуллереновый анион-радикал может передавать один электрон, образуя супероксидный анион-радикал  $O_2^{*-}$  и гидроксильный радикал

\*ОН. Синглетный кислород и супероксидный анион-радикал химически активны по отношению к ДНК, поэтому свойство фуллерена образовывать активные формы кислорода (АФК) делает их потенциальными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии рака. Кроме того, высокоэнергетические  $^1\text{C}_{60}$  и  $^3\text{C}_{60}$  являются превосходными акцепторами радикалов в присутствии доноров, могут восстанавливаться до  $\text{C}_{60}^{*-}$ , участвуя в различных процессах, сопровождающихся переносом электронов [41].

Для многих приложений, в частности, для медико-биологических исследований, фуллерены необходимо переводить в водорастворимые формы. Чаще всего это комплексы с гидрофильными органическими молекулами, коллоидные растворы фуллеренов в воде, либо производные фуллеренов с гидрофильными функциональными группами. Недостатками первых двух подходов являются низкая растворимость полученных фуллеренов, присутствие примесей органического растворителя, низкая стабильность в биологических жидкостях организма из-за присутствующих солей. С точки зрения применения гораздо более перспективными являются водорастворимые производные фуллеренов, содержащие полярные функциональные группы – гидроксильные, карбоксильные или аминогруппы.

В работе [56] сравнивалась токсичность водной суспензии  $\text{C}_{60}$  (нано- $\text{C}_{60}$ ), водорастворимых карбоксифуллерена  $\text{C}_{60}(\text{COOH})_6$ , натриевой соли фуллеренола  $\text{Na}^+_{2-3}[\text{C}_{60}\text{O}_{7-9}(\text{OH})_{12-15}]_{(2-3)}^-$  и полигидроксилированного фуллерена (фуллеренола)  $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$  в исследованиях на фибробластах кожи человека (HDF) и клетках карциномы печени человека (HepG2). Было показано, что нано- $\text{C}_{60}$  токсичны по отношению к клеткам HDF и HepG2 при уровне 20 ppb. Производные  $\text{C}_{60}(\text{COOH})_6$  и  $\text{Na}^+_{2-3}[\text{C}_{60}\text{O}_{7-9}(\text{OH})_{12-15}]_{(2-3)}^-$  менее токсичны по отношению к HDF или HepG2, в то время как  $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$  не демонстрирует никакой токсичности вплоть до пределов растворимости. Это убедительно доказывает, что водорастворимые функциональные группы на поверхности фуллереновой молекулы сильно уменьшают токсичность  $\text{C}_{60}$ .

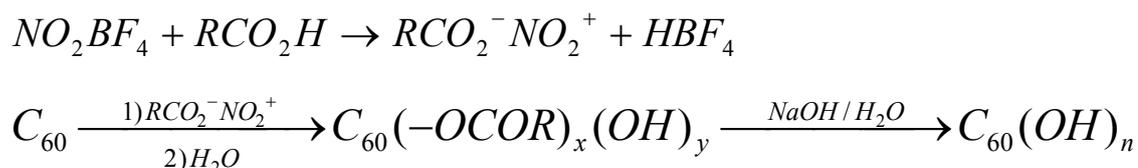
Таким образом, фуллеренол является одним из наиболее перспективных производных фуллерена, так как обладает совместимостью с биологическими системами благодаря растворимости в воде и отсутствию токсичности.

### 1.5 Фуллеренолы и их получение

Существует целый ряд способов синтеза фуллеренолов с различным числом ОН-групп. Фуллеренолы с 12 или меньшим числом ОН-групп слабо растворимы в воде, 16 и более гидроксильных групп придают фуллерену необходимую растворимость, которая может достигать 64,9 г/л при стандартных условиях для фуллеренола  $C_{60}(OH)_{44}$  [57].

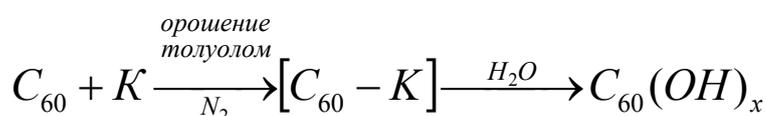
В работах [58–60] сообщается о реакции фуллерена с тетрафтороборатом нитрониума в присутствии аренокарбоновой кислоты в безводной среде. Гидролизом эфирных функциональных групп полиорганокарбоксилированных производных фуллерена получены водорастворимые фуллеренолы  $C_{60}(OH)_n$ , где  $n$  составляет в среднем 18–20 (схема 2).

Схема 2 [59]



D. Y. Sun и соавторы [61] синтезировали фуллеренол при нагревании толуольного раствора  $C_{60}$  с металлическим калием (схема 3). Однако, полученный фуллеренол неустойчив к воздействию света, тепла и даже основных растворов.

Схема 3[61]



J. Li и соавторы [26] предложили метод синтеза фуллеренолов с 24-26 гидроксильными группами посредством прямой реакции фуллерена с водным раствором NaOH в присутствии гидроксида тетрабутиламмония. Позже, в работе [62] было показано, что фуллеренол, полученный таким образом, в действительности представляет собой не просто полигидроксилированную молекулу  $C_{60}$ , а стабильный радикал-анион молекулярной формулы  $Na_n^+[C_{60}O_xOH_y]_n^-$  (где  $n = 2-3$ ,  $x = 7-9$ ,  $y = 12-15$ ).

В статье [63] вместо гидроксида тетрабутиламмония в качестве катализатора фазового перехода было предложено использовать полиэтиленгликоль (ПЭГ)-400. Фуллеренолы были получены в реакции  $C_{60}$  с водным раствором NaOH в присутствии ПЭГ-400 в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Авторы утверждают, что, контролируя условия реакции, можно выборочно получить как водорастворимый, так и нерастворимый в воде фуллеренол  $C_{60}$ .

В работе [64] полигидроксилированный фуллеренол  $C_{60}(OH)_{22}$  был синтезирован в щелочной среде с полным замещением атомов брома в  $C_{60}Br_{24}$ . На основании результатов микроанализа посчитана молекулярная формула фуллеренола  $C_{60}(OH)_{22}$ .

Молекула  $C_{60}$  проявляет высокую химическую активность по отношению к реакции присоединения радикала диоксида азота ( $NO_2$ ). В работе [65] радикал диоксида азота получали в результате реакции нитрита натрия с концентрированной  $HNO_3$ . Такая химическая функционализация  $C_{60}$  привела к образованию полинитрофуллеренов,  $C_{60}(NO_2)_n$ . Гидролизом полинитрофуллеренов в водном растворе NaOH были получены соответствующие фуллеренолы с 16 гидрокси-группами с небольшим общим выходом.

В работе [66] азотирование молекул фуллерена проводили в различных условиях и с различными нитрующими реагентами, включая смесь концентрированной  $HNO_3$  и нитрита натрия, четырехокись азота и смесь водного нитрита натрия,  $FeSO_4$  и  $H_2SO_4$  в присутствии воздуха. Гидролиз получившегося в

результате реакции промежуточного полинитрофуллерена легко осуществлялся *in situ*, если в реакционной среде присутствовали молекулы воды. Полинитрофуллерены медленно реагировали с  $H_2O$  даже при продолжительном контакте с образованием частично гидроксированных продуктов – поли(гидроксинитро)фуллеренов. В присутствии щелочного раствора наблюдался быстрый и полный гидролиз полинитрофуллеренов, в результате были получены молекулы фуллеренолов, содержащие по крайней мере 16 гидроксильных групп на  $C_{60}$ . Замещение нитрогрупп мультифункциональными нуклеофилами представляет собой простой подход к получению новых полифункционализированных производных фуллерена. Тем не менее чтобы осуществить полный гидролиз применяемые реактивы должны быть более нуклеофильными, чем вода.

Chiang L. Y и соавторы для введения многочисленных гидроксильных групп прямо в фуллерены использовали реакцию с водным раствором кислоты. Реакция лучше всего проходила при температуре 85–95°C в смеси растворов серной кислоты, нитрата калия и воды [67]. Полученные фуллеренолы хорошо растворялись в кислой среде, но выпадали в осадок в щелочной среде при pH раствора выше 9. Эти необычные свойства позволили очистить фуллеренолы от присутствующих примесей. Было определено, что фуллеренолы содержали в среднем 14–15 гидроксильных функциональных групп.

В статье [62] описывается метод синтеза фуллеренолов с 36–40 гидроксильными группами. В качестве донора ОН-групп здесь использовалась перекись водорода. Однако вследствие малой растворимости негидроксированных фуллеренов реакция с перекисью в водной среде не протекала, поэтому модификации подвергался фуллерен с 12 гидроксильными группами, синтезированный способом [68]. Цвет полученных порошков меняется от желто-бурого до белого с увеличением числа ОН-групп в фуллеренолах. Согласно данным анализа динамического светорассеяния растворы фуллеренов

дисперсны на молекулярном уровне, однако при увеличении рН происходит их агломерация [62].

Авторы работы [69] предложили механохимический синтез фуллеренола. Фуллеренол с 27 ОН-группами был получен высокоскоростным перемалыванием в вибрационной мельнице смеси  $C_{60}$  с КОН и последующим многократным осаждением продукта реакции в метаноле для удаления избытка гидроксида калия. В работе [70] при перемалывании смеси  $C_{60}$  с NaOH и добавлением  $H_2O_2$  был синтезирован фуллеренол с 16 ОН-группами.

Известен метод получения фуллеренолов непосредственно из фуллеренсодержащего конденсата. Обработкой в течение трех суток фуллеренсодержащего углеродного конденсата раствором едкого натрия с добавлением межфазного катализатора (гидроксида тетрабутиламмония) и последующей перекристаллизацией из этанола в работе [2] были получены смеси оксифуллеренолов с преобладанием продукта с общим формульным составом  $C_{60}(OH)_xO_y(ONa)_z$  и молекулярной массой 968-1828 а.е.м.

Фуллеренолы, синтезированные разными методами, имеют похожие ИК-спектры, в которых проявляются интенсивные полосы гидроксильных групп при  $3400\text{ см}^{-1}$ , валентных колебаний C–O при  $1070\text{ см}^{-1}$  и C=C при  $1600\text{ см}^{-1}$ . Однако, во всех случаях речь идет о сложных смесях продуктов, структура которых неизвестна [6].

## 1.6 Перспективы применения фуллеренолов

Самой многообещающей является перспектива применения фуллеренолов в медицине. Биологическая активность фуллеренолов с числом ОН-групп от 6 до 44 исследована на различных биологических системах [47]. Исследованные фуллеренолы демонстрируют выраженные антиоксидантные свойства [45–47, 71–85], способность ингибировать апоптоз (регулируемый процесс программируемой

клеточной гибели), вызванный окислительным стрессом, [71–85] противораковую и антиметастатическую активность [86]. Фуллереновые производные с ОН-группами предотвращают ишемию (отравление из-за недостатка кислорода), которая вызывается резким увеличением АФК при энергетическом истощении тканей [77–79]. В экспериментах *in vivo* было показано, что фуллеренол  $C_{60}(OH)_{24}$  обладает антипролиферативными свойствами (препятствует размножению клеток) и благодаря своей способности присоединять свободные радикалы предотвращает цитотоксичные последствия применения доксорубина, используемого в химиотерапии рака [87–95]. В работе [94] доксорубин, сопряженный с фуллеренолом, продемонстрировал противораковую эффективность сравнимую с действием чистого доксорубина, но не проявлял его систематической токсичности. Кроме того, было показано, что этот результат можно распространить на другие химиотерапевтические препараты, такие как слабо растворимый в воде цисплатин.

В работе [95] предложено несколько механизмов антиоксидантной активности фуллеренола  $C_{60}(OH)_x$ : а) гидроксильные радикалы  $OH^*$  могут вступать в реакцию с двойными связями фуллеренола с образованием  $C_{60}(OH)_{x+2n}$ ; б) гидроксильные радикалы могут оторвать один электрон от структуры фуллеренола, образуя катион-радикал  $C_{60}(OH)_x^+$ ; в) гидроксильный радикал может отрывать атом водорода от гидроксильных групп фуллеренола, образуя относительно стабильный и менее токсичный радикал фуллеренола  $C_{60}(OH)_{x-1}O^*$ .

В исследовании, проведенном Aoshima и соавторами [96], фуллеренол  $C_{60}(OH)_{44}$  проявлял сильную противомикробную активность по отношению к бактериям пропионибактерия акне, стафилококк эпидермальный, стафилококк золотистый, вызывающих широкий диапазон заболеваний у человека – от легких кожных инфекций до токсического шока и сепсиса.  $C_{60}(OH)_{44}$  проявлял антигрибковые свойства по отношению к условно-патогенным дрожжеподобным грибкам *Malassezia furfur* и *Candida albicans*. Поскольку этот эффект не

наблюдался для  $C_{60}$  и  $C_{60}(OH)_{15}$ , авторы предположили, что гидроксильные группы ответственны за противомикробную активность фуллеренолов.

Противогрибковая активность фуллеренолов достаточно высока. По-видимому, фуллеренолы имеют большую тенденцию взаимодействия с компонентами клеточных стенок грибов, такими как  $\beta$ -глюкан и хитин, чем с пептидогликанами клеточных мембран бактерий.

Впервые в 2007 году появились сообщения об использовании фуллеренолов в качестве противоаллергических средств.  $C_{60}(OH)_x$ , наряду с N-этил-полиамино- $C_{60}$  ( $C_{60}(NEt)_x$ ), исследовались на человеческих тучных клетках (ТК) и базофилах периферической крови, принимающих активное участие в развитии аллергических реакций [97]. Тучные клетки обнаруживаются в большинстве тканей тела и традиционно связываются с иницированием и распространением аллергического отклика. ТК содержат большое количество цитоплазматических гранул, при активации (например, при аллергической реакции) из них высвобождаются соединения, которые вызывают определенные симптомы, варьирующиеся от «сенной лихорадки» до опасных для жизни анафилактических реакций.

Более ранние исследования продемонстрировали, что существенную роль в патогенезе многих расстройств, таких как воспаление, ревматический артрит, астма, псориаз, крапивница и контактный дерматит, играют АФК, образующиеся в ТК [98]. Антиоксиданты, которые подавляют внутриклеточные АФК в ТК грызунов, ингибируют дегрануляцию. В работе [97] ингибирование уровня АФК фуллеренами приводило к ослаблению иммунного ответа. В экспериментах *in vivo* на мышах анафилаксия предотвращалась введением 2нг/г (2нг вещества на грамм веса мышцы) производных фуллерена, при этом токсического эффекта не наблюдалось. Эта работа показала потенциальную возможность применения фуллеренолов в лекарственных препаратах против аллергических заболеваний.

Фуллеренолы интересуют исследователей не только как потенциальные лекарственные средства. Способностью  $C_{60}(OH)_x$  присоединять свободные

радикалы и образовывать гель при температурной обработке объяснялось уменьшение эффекта старения природного каучука при добавлении к нему фуллеренола в работе [99], наблюдался также сильный упрочняющий эффект.

Использование раствора фуллеренола (0,3 вес. %) в воде в качестве смазки значительно уменьшало период обкатки керамических деталей на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с использованием только воды, при той же скорости и нагрузке в работе [100]. Кроме того, при добавлении фуллеренола в воду был расширен диапазон скоростей, в пределах которого может быть достигнут низкий коэффициент трения.

Авторы статьи [101] разработали актюатор на основе сульфонированного полиэфериимида (СПЭИ) и фуллеренола, который превосходил актюатор из чистого СПЭИ по таким параметрам как свободное отклонение (в 3 раза) и блокирующее усилие (в 2 раза). Превосходная биосовместимость фуллеренола и СПЭИ делает актюаторы на их основе многообещающими материалами для биомедицинских устройств, таких как активные стенты и катетеры.

## 1.7 Железосодержащие фуллерены и фуллеренолы

Высокое сродство молекул  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  к электрону проявляется в склонности к образованию комплексов с переходными металлами. Изучение кристаллической структуры получающихся соединений привело к выводу, что процесс комплексообразования переходных металлов с фуллереновым ядром по сути своей такой же, как и хорошо известная реакция комплексообразования с электронодефицитными алкенами [102].

Низкое давление пара и высокая температура плавления переходных металлов препятствует их внедрению в решетку фуллерена. Некоторые металлы могут быть введены в фуллериды во время получения фуллеренов в электрической дуге при использовании графитовых электродов, содержащих

требуемый металл. Этот метод успешно применяется для приготовления фуллеридов, содержащих железо. При испарении композитных электродов образуются не только фуллерены, сажа, эндодральные металлофуллерены, но и незначительное количество экзодральных металлофуллеренов, в которых атомы металлов расположены на внешней стороне фуллеренового каркаса. Экзодральные фуллерены, полученные таким методом, практически невозможно отделить от сажевых частиц вследствие их нерастворимости в каких-либо растворителях. Существуют также синтетические методы синтеза экзодральных металлофуллеренов, основанные на реакции обмена органических лигандов в каком-либо металлокомплексном соединении на фуллерен. Однако этот синтетический подход имеет ограничения, и к настоящему времени получены в основном комплексы с металлами платиновой группы [103].

Железо может быть введено в фуллерен химическими методами, растворением металлоценов в фуллеридовой решетке или разложением аддуктов до фуллеренов, содержащих железо. В этом случае в процессе получения фуллерен загрязняется гидрокарбонowymi группами, которые необходимо удалять вакуумным отжигом [103].

В 2010 г. была опубликована работа, посвященная новому методу синтеза металлофуллеренов, позволяющему получать экзодральные металлофуллерены, содержащие железо или никель, а также неизвестные ранее гетеробиметаллические железо-никелевые металлофуллерены, содержащие от 0,8 до 11,8 атомов металлов на  $C_{60}$  [103]. Полученные соединения не содержали иных, кроме фуллерена, органических лигандов. Синтез гомометаллических железо-никельсодержащих металлофуллеренов осуществляли путем взаимодействия фуллерена  $C_{60}$  с галогенидом соответствующего металла ( $FeCl_3$  или  $NiI_2$ ) в присутствии алюминиевого порошка в среде солевого расплава смеси  $AlCl_3$  и  $NaCl$  (5:1). Выделяли металлофуллерен обработкой реакционной массы 15%  $HCl$ , фильтрованием, промыванием водой, спиртом, бензолом [103].

В полученных соединениях атомы железа и никеля образуют  $\pi$ -комплексы с пентагональными гранями фуллерена. Кристаллическая структура  $\pi$ -комплексов описывается гексагональной элементарной ячейкой с параметрами  $a = 9,92$  и  $c = 16,14$  Å. При выделении металлофуллеренов из реакционной массы происходит частичное гидрирование и гидроксिलирование углеродного каркаса фуллерена, интеркалирование малых молекул и ионов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) в межфуллереновые полости. Координационное взаимодействие фуллереновых полиэдров с атомами железа представлено на рисунке 1.1. Фуллереновые полиэдры показаны в виде фульваленовых фрагментов (один фульвален соответствует одному  $\text{C}_{60}$ ) (рисунок 1.1, а), внутри пятичленных циклов показано число участвующих в координации электронов, а координационное взаимодействие между атомом железа и пентагоном схематично показано одной линией [103].

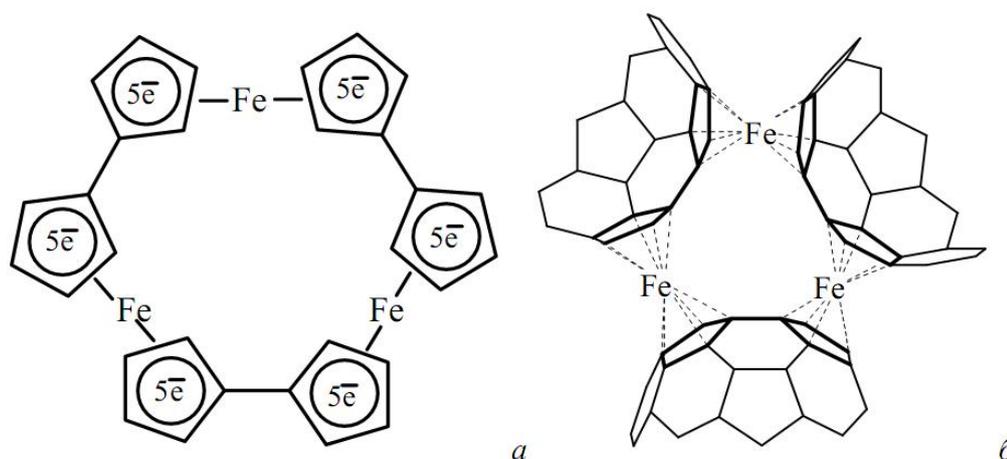


Рисунок 1.1 – Координация атомов железа с фуллереновыми полиэдрами: а) –  $\text{C}_{60}$  представлен фульваленовым фрагментом; б) –  $\text{C}_{60}$  представлен фрагментом трехмерной структуры [103]

В работе [104] представлены полуэмпирические квантовохимические вычисления, проведенные для определения структуры комплексов  $\text{C}_{60}\text{Fe}$  и их электронных свойств в рамках суперпарамагнитной модели.

Вычисления показывают, что: (1) наименее устойчивыми являются комплексы с низкоспиновым состоянием  $S=0$  с однородной плотностью спинов, самыми устойчивыми являются комплексы с высокоспиновым состоянием  $S=2$ ; (2) ненулевая плотность спинов не ограничена  $d$ -орбиталями Fe, но распространяется на соседние  $C_{60}$ , (3) железо неэффективный донор электронов для  $C_{60}$ . Авторы отмечают, что комплексы характеризуются большим электрическим дипольным моментом. Рассчитанное расстояние Fe–C находятся в диапазоне от 2,14 до 2,3 Å, это больше чем в ферроцене, где оно равно 2,08 Å [104].

Согласно расчетам в исходном положении железо находится напротив шестиугольника и пятиугольника фуллерена. Из-за того, что в  $C_{60}$  много эквивалентных центров, Fe может мигрировать по фуллереновой клетке. Из вычислений следует, что в твердом образце с плотно упакованными молекулами возможно перекрывание зарядовой/спиновой плотности соседних комплексов  $C_{60}Fe$ , что может привести к упорядочению магнитных моментов в пределах больших групп и к суперпарамагнитному поведению образцов [104].

Железосодержащие фуллеренолы были получены в работе [105] взаимодействием фуллеренола  $C_{60}(OH)_n$  с водным раствором  $Fe(NO_3)_3$  (0,5 моль/л). Образовавшиеся комплексы металл – фуллерен не растворимы в воде, ацетоне, хлороформе, толуоле, этаноле и распадаются в присутствии этилендиамина тетрауксусной кислоты. В электронном спектре комплекса наблюдается полоса 270 нм, отнесенная к фуллеренолу (282 нм), плечо при 340 нм, отнесенное к металлическому центру. Авторы предположили, что фуллеренол является лигандом в хелатном соединении с ионом металла. Квантовомеханические расчеты модельных систем  $[Fe(C_{60}O_2)_2]$  и  $[Fe(C_{60}O_2)_3]$  показали, что возможны как тетраэдральная координация, так и октоэдральная [105].

## Выводы к главе 1

Таким образом, во всем мире основным методом синтеза фуллеренов остается электродуговой метод испарения графитовых стержней (метод Кретчмера и его модификации). Образующийся продукт – фуллеренсодержащий углеродный конденсат (Ф-УК) содержит в среднем 7–10% смеси фуллеренов ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и ~1%  $C_{2n}$ ). Основную массу составляет ультрадисперсный углерод. Традиционные методы экстракции фуллеренов из продуктов термического разложения графита и последующей их сепарации и очистки основаны на использовании высокотоксичных растворителей (бензол, толуол). Из-за малого содержания фуллеренов в углеродных конденсатах и очень низкой их растворимости эти стадии выделения и очистки являются высоко затратными, именно они определяют высокую стоимость фуллеренов и, как следствие, производных фуллеренов. Кроме того, используемые растворители образуют с фуллеренами трудно разрушимые сольваты, проявляющие токсические свойства в опытах *in vivo*. Поэтому для последующего использования фуллеренов в качестве объекта биомедицинских исследований важно найти способ их выделения, позволяющий избежать применения органических растворителей.

В настоящей работе в синтезе фуллеренолов нами предлагается использовать термоокисление высокодисперсного углерода в Ф-УК и Fe/Ф-УК, инициируемое порошком трис-ацетилацетоната железа подобно [28], с последующим прямым окислением фуллеренов в обогащенном фуллеренами материале.

## Глава 2 Фуллеренсодержащие углеродные конденсаты

### 2.1 Получение фуллеренсодержащих углеродных конденсатов

Фуллеренсодержащие углеродные конденсаты мы получали плазмохимическим методом в реакторе, в котором фуллерены образуются в остывающей углеродно-гелиевой плазме при атмосферном давлении [106]. Устройство реактора схематически показано на рисунке 2.1. Дуга зажигается путем касания электродов, при этом образуется плазменная струя. При одновременном распылении в плазме углерода и железа возможно образование стабильных металлических комплексов с фуллеренами, наноструктур типа металлическое ядро – углеродная оболочка. Для введения в плазму железа в графитовых электродах проделывается отверстие и заполняется порошком железа. Снизу в камеру подается гелий, расход которого регулируется вентилем и измеряется расходомером. Применение потока гелия необходимо для того, чтобы избежать трудоемких операций, связанных с вакуумированием камеры реактора, так как опыт показал, что любые примеси кислорода и водорода являются губительными для синтеза фуллеренов. Поток гелия применяется также с целью улучшения охлаждения образующихся соединений и быстрого их удаления из высокотемпературных участков плазмы. Основная часть образующегося мелкодисперсного конденсата углерода оседает на водоохлаждаемых стенках камеры, откуда затем и собирается для исследования. Вверху камеры установлена азотная ловушка, в которую поступает охлажденная смесь гелия и продуктов синтеза, не осевших на его стенках.

Синтез фуллеренов в данной установке выполняется при оптимальных параметрах дуги: величины тока – 280 А, частота тока – 44 кГц, расход гелия – 8 л/мин.

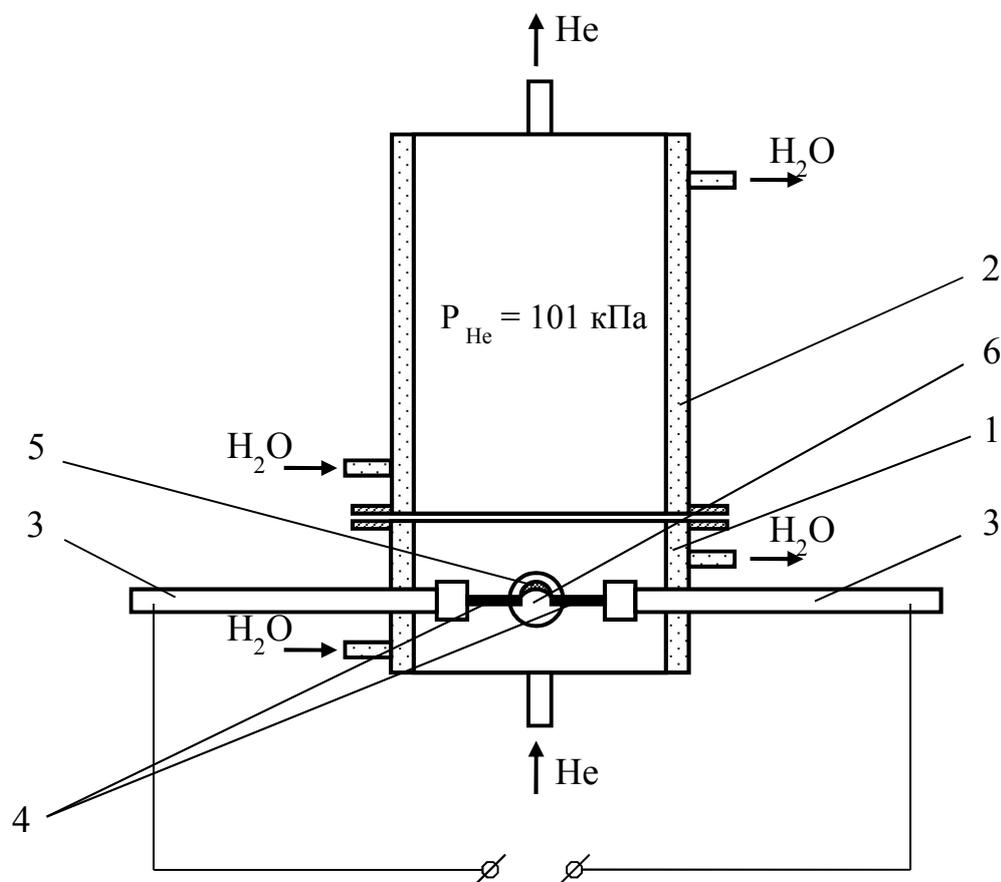


Рисунок 2.1 – Схематический чертеж плазмохимического реактора. 1 – основная камера; 2 – дополнительная камера; 3 – водоохлаждаемый штوك-держатель электрода; 4 – графитовый электрод; 5 – электрическая дуга; 6 – кварцевое окно

## 2.2 Анализ фуллеренсодержащих углеродных конденсатов

При распылении в плазме графитовых электродов с добавлением порошка железа были получены фуллеренсодержащие углеродные конденсаты с содержанием железа от 5 до 10 масс.%, условно обозначенные Fe/Ф-УК. При распылении графитовых стержней без добавления каких-либо дополнительных

элементов получен углеродный конденсат, обозначенный Ф-УК. Кристаллическая часть конденсатов была охарактеризована методом порошковой дифракции на приборе ДРОН-4 в геометрии Брэгга-Брентано при использовании  $\text{CuK}_\alpha$  излучения с длиной волны 1,54 Å. Интервал сканирования составлял  $2\Theta = 5-95^\circ$ , шаг сканирования по углу  $2\Theta$  равен  $0,04^\circ$ . Фазовый анализ проводили с использованием базы порошковых дифрактограмм PDF-II.

На рентгенограмме Ф-УК (рисунок 2.2), Fe/Ф-УК (рисунок 2.3) рефлексы, соответствующие отражению от плоскостей 111, 220, 311 гранецентрированной решетки фуллерена ( $2\Theta=10,75, 17,59, 20,66^\circ$ , соответственно), проявляются на фоне гало в области  $5-30^\circ$  от ультрадисперсного углерода. Присутствует сигнал, соответствующий отражению от плоскости 100 гексагональной решетки графита ( $2\Theta=26,48^\circ$ ).

На рентгенограмме Fe/Ф-УК присутствуют рефлексы, соответствующие отражению от плоскостей 110, 200 и 211 ( $2\Theta=44,71, 65,08, 82,42^\circ$ ) объемно-центрированной решетки  $\alpha\text{-Fe}$ .

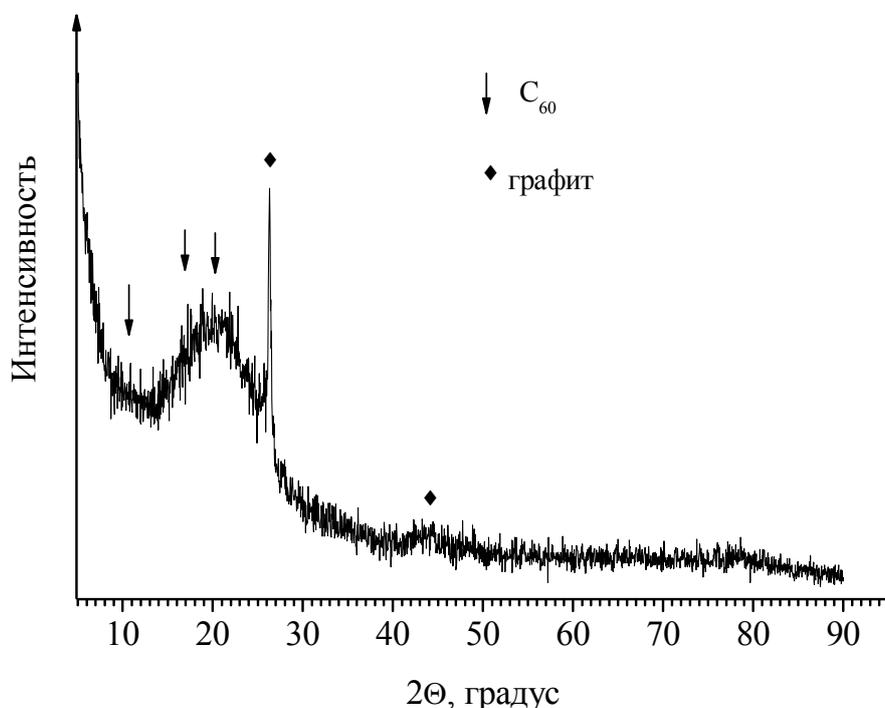


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма углеродного конденсата

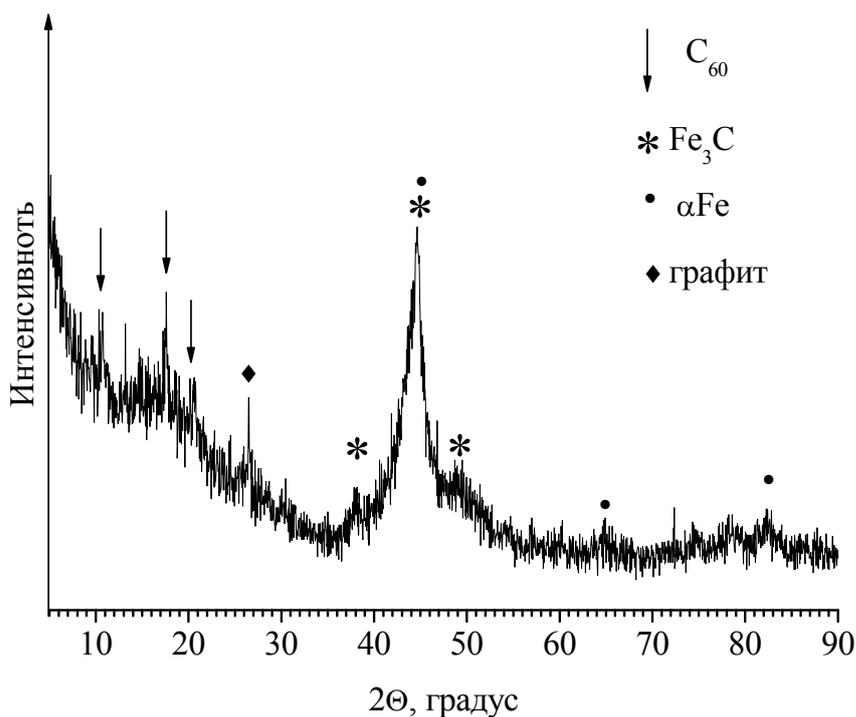


Рисунок 2.3 – Рентгенограмма железосодержащего углеродного конденсата

Содержание допирующего металла и примесных элементов в полученных конденсатах устанавливалось рентгенофлуоресцентным методом на приборе S4 Pioneer (Bruker, Германия). Этим методом может быть определено количественное содержание в образце химических элементов с атомными номерами  $Z$  от 11 (Na) до 92 (U). Содержание примесей различных элементов в образцах Ф-УК и Fe/Ф-УК (в последнем, исключая Fe) не превышало 0,01%.

В спектре ЭПР Fe/Ф-УК (рисунок 2.4) наблюдается интенсивная линия резонанса железа с  $g$ -фактором 2,08. Снижение интенсивности резонансного сигнала с уменьшением температуры свидетельствует о присутствии в образце суперпарамагнитных частиц железа.

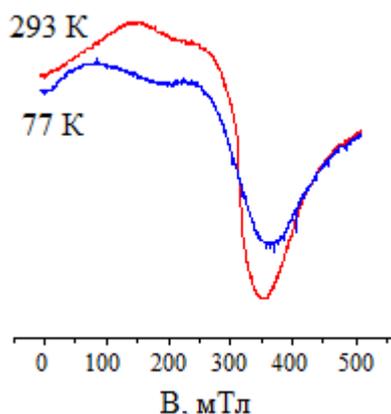


Рисунок 2.4 –ЭПР спектр углеродного конденсата Fe/Ф-УК

### 2.3 Выделение фуллеренов из углеродных конденсатов

Фуллерены из Fe/Ф-УК и Ф-УК экстрагировали раствором толуола, используя экстрактор Сокслета, после отгонки толуола порошки фуллеренов сушили на воздухе и взвешивали. Содержание фуллеренов в обоих случаях составляло в среднем 7% по отношению к общей массе углеродного конденсата.

Фуллереновые смеси, выделенные экстракцией толуолом из углеродных конденсатов Fe/Ф-УК и Ф-УК, были исследованы методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и ИК-спектроскопии (аналитический хроматограф Agilent Technologies 1200 Series, колонка Cosmosil Buckyprep (10 мм × 250 мм), скорость потока 1,5 мл/мин). Установлено, что фуллереновые смеси содержат приблизительно 75% C<sub>60</sub>, 20% C<sub>70</sub>, 2 % оксидов фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> и около 3 % высших фуллеренов. Следует отметить, что по данным ВЭЖХ и ИК-спектроскопии смесь фуллеренов, выделенных из Fe/Ф-УК, не отличалась от смеси фуллеренов, выделенных из Ф-УК. Типичная хроматограмма представлена на рисунке 2.5. В ИК-спектре фуллереновой смеси (рисунок 2.6) наблюдаются линии поглощения, характерные для C<sub>60</sub>: 1427, 1180, 575, 671, 525 см<sup>-1</sup>, а также слабоинтенсивная линия с центром при 794 см<sup>-1</sup>, характерная для C<sub>70</sub> [107].

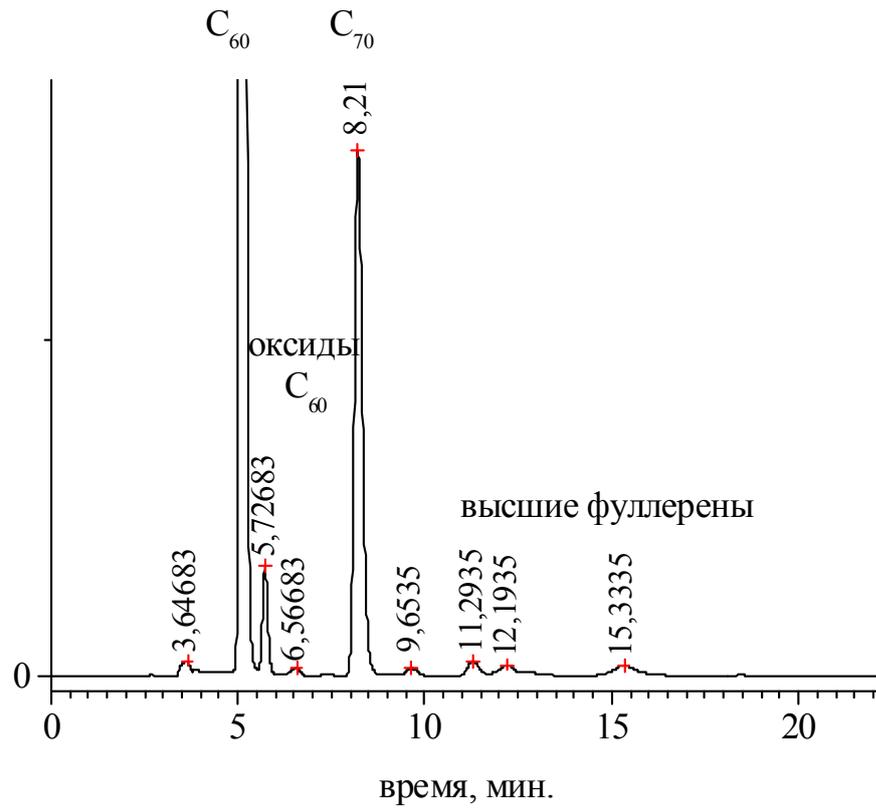


Рисунок 2.5 – Хроматограмма фуллереновой смеси, элюент – толуол

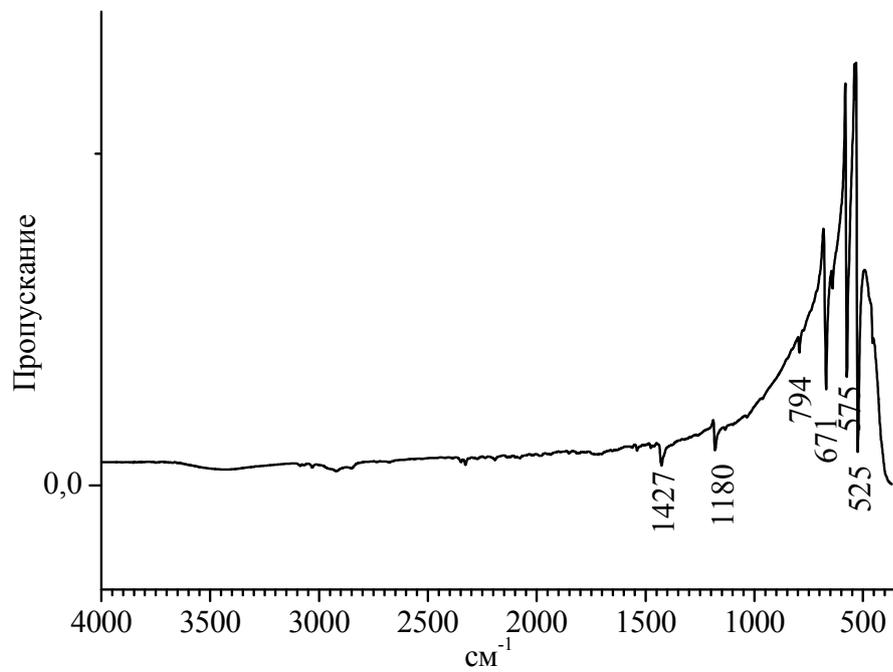


Рисунок 2.6 – ИК спектр фуллереновой смеси, выделенной из Ф-УК

Таким образом, ВЭЖХ, а также ИК спектры не показали присутствия железа в фуллеренах, выделенных экстракцией из Fe/Ф-УК.

В то же время в спектре ЭПР смеси фуллеренов, выделенной из Fe/Ф-УК, наблюдаются сигнал железа (рисунок 2.7) и резонанс радикала фуллерена, характеризующийся  $g$ -фактором 2,0023. Примесь железа в экстрактах фуллеренов бензолом либо толуолом из Fe/Ф-УК может составлять 0,03 – 0,08% и по данным [108] наиболее вероятно является частицами железа, покрытыми углеродной оболочкой. Спектр ЭПР был получен на приборе SE/X-2544, рабочая частота 9 ГГц. В работе [109] показано, что за сигнал ЭПР фуллерена ответственны оборванные С–С связи части молекул. В спектре образца фуллеренов, выделенных из Ф-УК присутствует только линия радикала фуллерена.

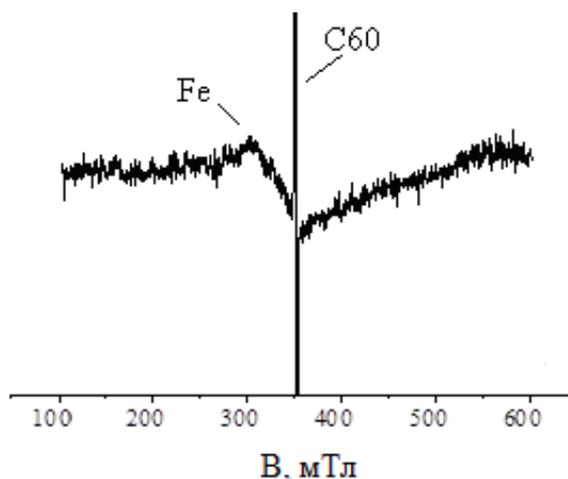


Рисунок 2.7. – Спектр ЭПР смеси фуллеренов, выделенной из Fe/Ф-УК

## 2.4 Гидроксилирование фуллеренов

Гидроксилирование образцов  $C_{60}$  ( $C_{60-1}$  и  $C_{60-2}$ ), выделенных колоночной хроматографией из фуллереновых смесей ( $C_{60-1}$  – из Ф-УК,  $C_{60-2}$  – из Fe/Ф-УК), проводили подобно методике [66] обработкой порошков фуллерена

концентрированной азотной кислотой при кипячении с последующим гидролизом водой растворившихся в кислоте полинитропроизводных фуллеренов. Следует отметить, что достижение 70% растворения в азотной кислоте образца  $C_{60}$ -1, выделенного из Ф-УК, достигалось в течение  $\sim 15$  часов, в случае  $C_{60}$ -2 (выделенного из Fe/Ф-УК) – 3 часов, что можно связать с каталитическим влиянием частиц железа на процесс окисления фуллерена [110].

Фуллеренол, полученный из образца  $C_{60}$ -1, мы обозначили как  $C_{60}(OH)_x$ -1. По данным ВЭЖХ (рисунок 2.8) образец  $C_{60}(OH)_x$ -1 представляет собой смесь фракций – фуллеренолов, различающихся числом OH-групп, имеющих близкую растворимость и времена удерживания, поэтому их не удалось разделить в условиях эксперимента.

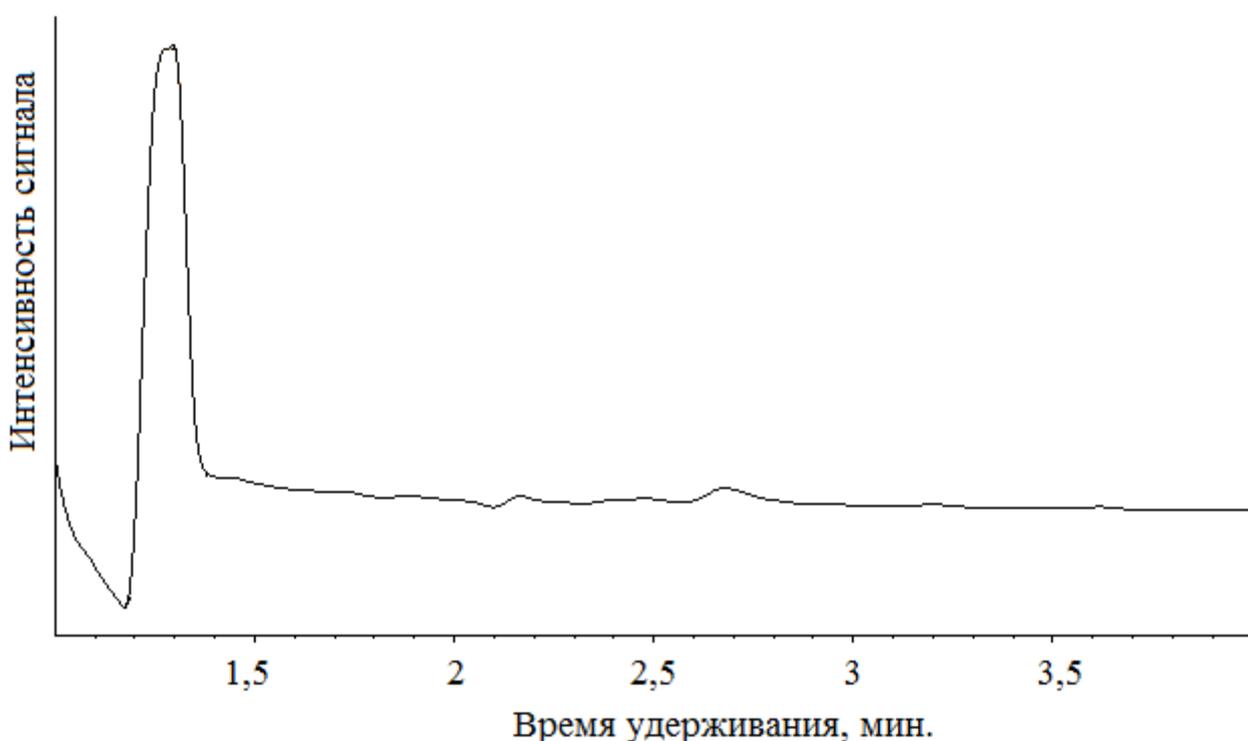


Рисунок 2.8 – Хроматограмма фуллеренола  $C_{60}(OH)_x$ -1, элюент – ацетилонитрил : вода, подкисленная муравьиной кислотой (1 мл/л) (1:1), колонка Agilent C18

Электронный спектр продукта  $C_{60}(OH)_x-1$  (рисунок 2.9) не имеет видимых полос поглощения, что согласуется с данными, приведенными в литературе для фуллеренолов  $C_{60}$  [111].

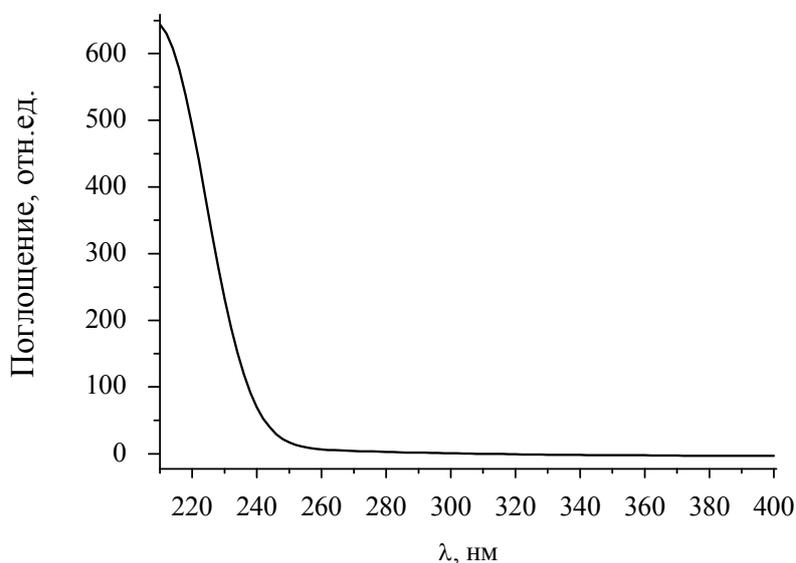


Рисунок 2.9 – Электронный спектр поглощения фуллеренола  $C_{60}(OH)_x-1$

В образце  $C_{60}-2$  по результатам элементного анализа рентгенофлуоресцентным методом зарегистрировано присутствие  $\sim 0.08\%$  железа. Фуллеренол, полученный гидроксированием фуллерена  $C_{60}-2$ , мы обозначили как  $C_{60}(OH)_x-2$ . В спектре ЭПР образца  $C_{60}(OH)_x-2$  (рисунок 2.10) наблюдается линия 1 радикала фуллерена и линия 2, которая обусловлена присутствием железа. Положение линии железа в спектре, уменьшение интенсивности спектра при 77 К свидетельствуют о том, что железо в фуллеренолах является примесью мельчайших металлических частиц. В спектре ЭПР фуллеренола  $C_{60}(OH)_x-1$  (рисунок 2.10 б) линия 2 отсутствует.

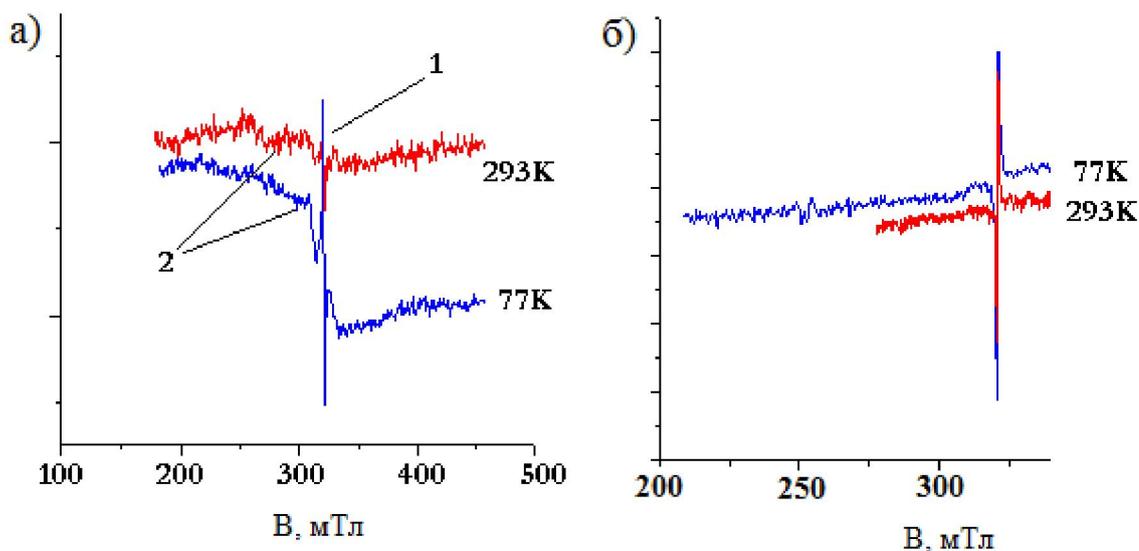


Рисунок 2.10 – ЭПР спектры фуллеренолов: а) –  $C_{60}(OH)_x-2$ , б) –  $C_{60}(OH)_x-1$ .

ИК-спектры образцов  $C_{60}(OH)_x-1$  и  $C_{60}(OH)_x-2$  (рисунок 2.11) типичны для фуллеренолов [57, 62, 67]. Широкая полоса поглощения с максимумом  $3400\text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний ОН-групп относится к связям  $-C-O-H$ , характерные полосы при  $1065$ ,  $1385$  и  $1565\text{ см}^{-1}$  можно отнести к  $C-O$ ,  $C-O-H$  и  $C=C$  связям, соответственно. Полоса с максимумом поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям  $C=O$  групп.

По данным фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) фуллеренол  $C_{60}(OH)_x-2$  содержит углерод (70,4%) и кислород (29,6%) (рисунок 2.12). Разложение экспериментальной линии  $C_{1s}$  позволило выделить 3 компоненты. Аналогично анализу спектра фуллеренола в работе [112], пик, соответствующий энергии связи электрона  $284,7\text{ эВ}$  с учетом компенсации заряда, мы отнесли к связи углерода в фуллерене  $C_{60}$ , пик с энергией связи  $286,6\text{ эВ}$  – к углероду в степени окисления +1 (гидроксированный углерод  $C-OH$ ), пик при  $288,5\text{ эВ}$  – к углероду в степени окисления +2 (полуацеталь  $RO-C-OH$  или карбонил  $C=O$ ). Анализ образца был проведен на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия).

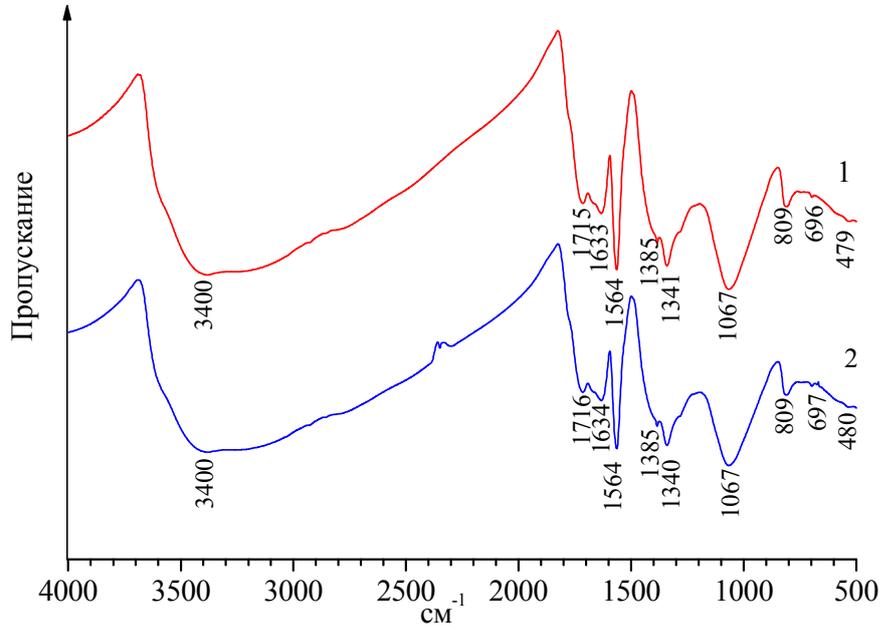


Рисунок 2.11 – ИК- спектры образцов фуллеренолов: 1 –  $\text{C}_{60}(\text{OH})_x-1$ ;  
2 –  $\text{C}_{60}(\text{OH})_x-2$ .

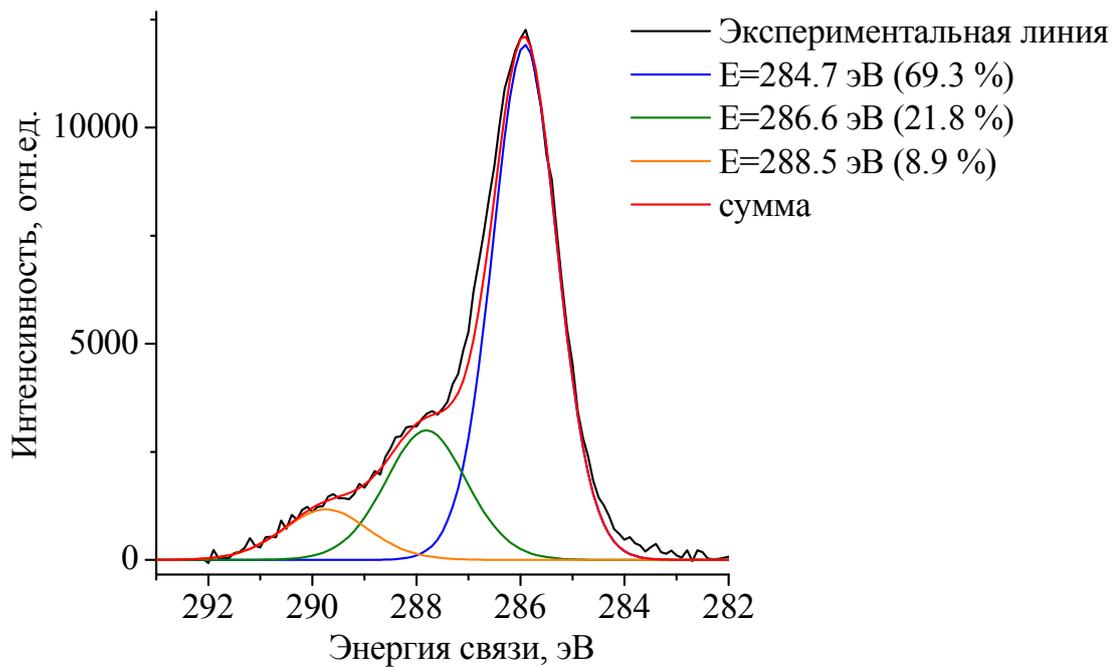


Рисунок 2.12 – Фотоэлектронный спектр фуллеренола  $\text{C}_{60}(\text{OH})_x-2$

Количество функциональных групп вычислялось исходя из доли атомов углерода, химически связанных с кислородом, которая составляет 30,7% для исследуемого образца, то есть в фуллерене в среднем 18,4 атома углерода из 60 имеют связь с кислородом. Известно, что число ОН-групп, присоединенных к фуллерену, должно быть четным [113], средний состав продукта, определенный на основании анализа:  $C_{60}O_x(OH)_y$ , где  $x+y=18-19$ ,  $y$  – четное.

Надо отметить, что в спектре ФЭС не зарегистрированы пики, относящиеся к связям железо – углерод. И, таким образом, можно считать, что спектры ЭПР регистрируют в фуллеренолах примеси металлических частиц, видимо, стабилизированных углеродом, и предпринятым способом, то есть используя в качестве исходного материала Fe/Ф-УК и стандартный подход к синтезу фуллеренолов, получить водорастворимые железофуллерольные производные нам не удалось. Однако, мы отметили более высокую скорость окисления азотной кислотой фуллерена, содержащего примесь частиц железа.

## **2.5 Выделение наночастиц железа из углеродного конденсата, содержащего фуллерены и железо**

Порошок, оставшийся после экстрагирования фуллеренов из Fe/Ф-УК (называемый в литературе «фуллереновой чернью», в нашем случае допированной железом), кипятили в концентрированном растворе азотной кислоты в течение 4 часов, твердый остаток отделяли от раствора, промывали разбавленным горячим раствором хлороводородной кислоты до полного удаления ионов железа. Полноту удаления ионов железа определяли качественной реакцией с ацетилацетоном. Далее промывали полученный порошок дистиллированной водой и сушили на водяной бане.

На рентгенограмме полученного таким образом порошка присутствуют дифракционные максимумы при  $2\theta=44,7$ ,  $65,1$  и  $82,4^\circ$ , соответствующие

объемно-центрированной решетке железа и дифракционные максимумы, соответствующие решетке графита (рисунок 2.13). Наблюдаются дифракционные максимумы от плоскости графита (002) ( $2\Theta=25,8, 25,3, 24,3$  и  $23,5^\circ$ ), соответствующие увеличенному межслоевому расстоянию (3,45, 3,52, 3,65 и  $3,78 \text{ \AA}$ ).

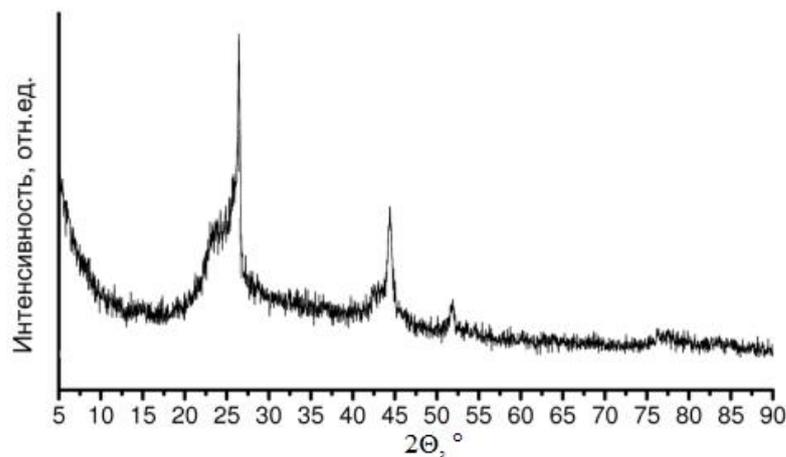


Рисунок 2.13 – Рентгенограммы частиц железа, покрытых углеродной оболочкой

Спектры комбинационного рассеяния (КР) частиц железа (рисунок 2.14) были получены с помощью спектрометра комбинационного рассеяния Bruker RFS 100/S. В спектрах наблюдаются две интенсивные линии: G-линия ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующая тангенциальным колебаниям атомов углерода, находящихся на графитовой плоскости, и D-линия ( $1350 \text{ см}^{-1}$ ), характеризующая наличие дефектов в графитовых плоскостях. Присутствие D-полосы в спектрах КР наночастиц со структурой металлическое ядро–углеродная оболочка объясняется наличием беспорядка или дефектных частей (углы и края). Отношение интенсивностей G- и D-линий  $I_G/I_D$  для частиц железа, составило 1,06 и 1,00 соответственно, что сопоставимо с литературными данными для металлических частиц (никель, железо, кобальт), покрытых углеродной оболочкой, полученных методом искрового синтеза [114].

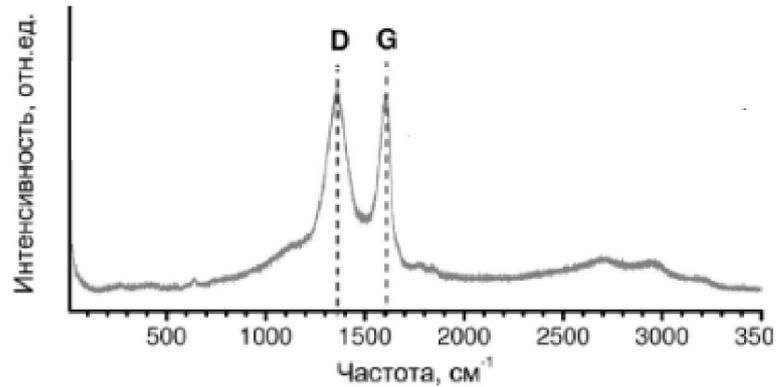


Рисунок 2.14 – Спектры комбинационного рассеяния частиц и железа

Исследования, выполненные методом комбинационного рассеяния, позволили определить степень графитизации углерода в полученных частицах. Маленькое значение  $I_G/I_D$  указывает на значительное искажение кристаллической структуры графитовой оболочки [115].

Для полученных частиц наблюдаются несимметричные линии электронного магнитного резонанса, что может быть обусловлено размерной анизотропией частиц (рисунок 2.15). Температурные зависимости линий электронного магнитного резонанса, показали, что частицы железа проявляют ферромагнитные свойства.  $g$ -фактор углеродного радикала в образце составил 2,0008.

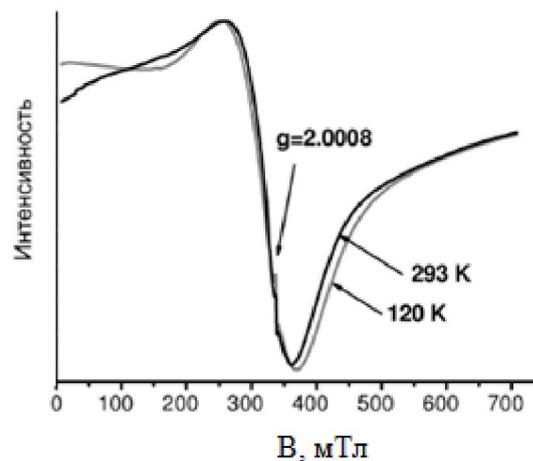


Рисунок 2.15 – Спектры магнитного резонанса частиц железа

## Выводы к главе 2

Фуллеренолы, полученные с использованием Fe/Ф-УК в качестве исходного материала и традиционного подхода к их синтезу (это экстракция смеси фуллеренов толуолом, хроматографическое выделение фуллерена и его гидроксילирование), содержат железо в виде примесей из мельчайших металлических частиц, регистрируемых только методом ЭПР. Частицы железа, как мы полагаем, катализируют процесс окисления фуллерена, сокращая временные затраты получения фуллеренолов из Fe/Ф-УК по сравнению с получением их из Ф-УК. Основным железосодержащим продуктом в Fe/Ф-УК являются частицы металла, стабилизированные углеродной оболочкой.

## Глава 3 Взаимодействие фуллерена C<sub>60</sub> и трис-ацетилацетоната железа

В настоящей главе мы рассматриваем возможность использования реакций термоокисления аморфного углерода в фуллеренсодержащих углеродных конденсатах без газификации фуллеренов.

### 3.1 Исследование взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> с трис-ацетилацетонатом железа методами термического анализа

Трис-ацетилацетонат железа  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CO--CH}_3)_3$  ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) был получен, как описано в работе [116] в реакции свежееосажденного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с ацетилацетоном и перекристаллизацией полученного продукта из бензола:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Трис-ацетилацетонат железа  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  представляет собой ярко-красное кристаллическое вещество с молярной массой 356,237 г/моль, нерастворимое в воде, растворяется в спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, температура плавления 180°C. Фуллерен C<sub>60</sub> был получен, как описано в главе 2.

Порошковая смесь трис-ацетилацетоната железа с фуллереном C<sub>60</sub> при нагревании на воздухе возгорается при температуре ~160–180°C, соответствующей температуре сублимации комплекса, далее процесс протекает в режиме тления при незначительном повышении температуры (~230–250°C) но при этом значительно более низкой, чем температура собственного термолиза комплекса железа (~350°C). В отсутствии фуллерена наблюдается сублимация  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  без возгорания.

Термические реакции смеси  $C_{60}/Fe(acac)_3$  с соотношением масс (1:1) исследованы методом термогравиметрии на дериватографе Q-1000, Paylik, Erdey.

Наблюдаются значительные различия в термическом поведении  $Fe(acac)_3$  в смеси с  $C_{60}$  и свободного комплекса (рисунок 3.1) Кривые ТГ и ДТА нагревания образца  $Fe(acac)_3$  в отсутствие фуллерена имеют типичный для ацетилацетонатов 3d-металлов вид. В интервале температур 190–347°C кривые связаны с процессами сублимации и испарения летучего  $Fe(acac)_3$ , а в области более высоких температур (выше 350°C) – с экзотермическим процессом пиролиза остатка образца.

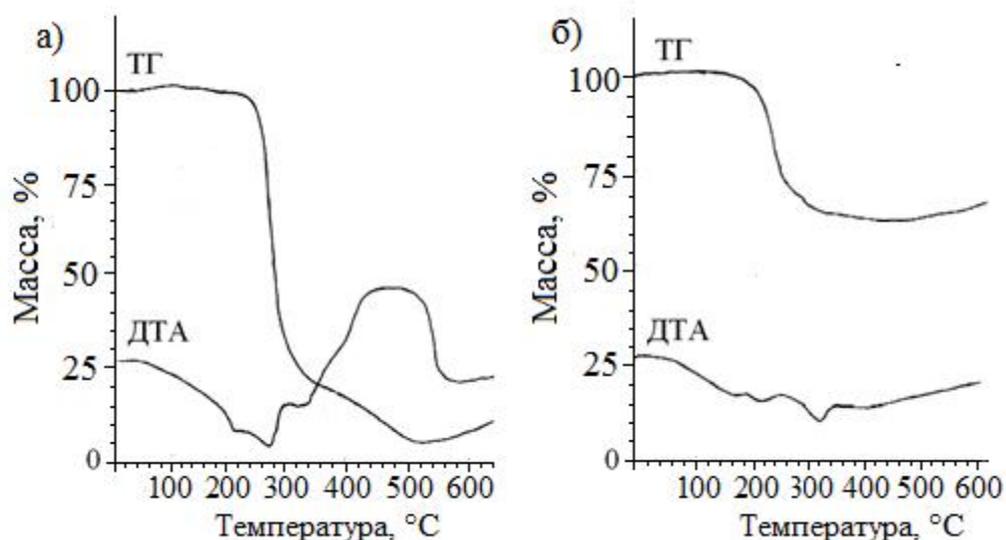


Рисунок 3.1 – Термограммы и кривые ДТА: а)  $Fe(acac)_3$ ; б)  $C_{60}/Fe(acac)_3$  (1:1)

Убыль массы смеси  $C_{60}/Fe(acac)_3$  начинается при температуре  $\sim 160^\circ C$ , более низкой (на  $\sim 30^\circ C$ ), чем связанная с сублимацией потеря массы  $Fe(acac)_3$ . Следует отметить, что в эксперименте при данной температуре наблюдается возгорание смеси. Потеря массы  $C_{60}/Fe(acac)_3$  при  $230^\circ C$  (развитие процесса горения в эксперименте) составляет около 9%, что соответствует массе радикала  $acac^*$ , выделяющегося в результате гомолитического разрыва связи ацетилацетонатного лиганда с ионом  $Fe^{3+}$ , что характерно для термораспада  $Fe(acac)_3$ , при этом

происходит восстановление  $\text{Fe}^{\text{III}}$  до  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Далее процесс связан с термическим превращением бис-ацетилацетоната железа.

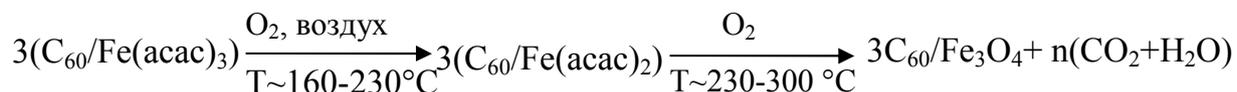
На кривой ДТА  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  в области 230–300°C наблюдаются эндоэффекты, в случае смеси – экзоэффект, вероятнее всего соответствующий одновременному протеканию эндотермического процесса разложения  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  и экзотермического окисления органической части комплекса. Аналогично можно трактовать слабый экзоэффект в области 160–200°C.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что возгорание на воздухе и последующее низкотемпературное тление, наблюдаемое при нагревании твердофазной смеси  $\text{C}_{60}$  с летучим комплексом  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , является термоокислительной деструкцией комплекса металла при температуре (160°C) значительно более низкой, чем температура его термического распада в отсутствие фуллеренов (350°C). Процесс гетерогенного термического разложения летучего  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  протекает в молекуле, адсорбированной на поверхности  $\text{C}_{60}$ , по радикальному механизму с одновременным глубоким окислением органической части комплекса. Механизм процесса, мы считаем, подобен механизму каталитического горения летучих металлических предшественников в методе атомно-слоевого осаждения (АСО), который в последние годы интенсивно используется для осаждения наночастиц (либо слоев) металлов или их оксидов на различные субстраты [117].

В кристаллическом состоянии ацетилацетонаты металлов относят к молекулярным кристаллам, в которых молекулы связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Это позволяет при небольшом нагревании переводить молекулы  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  в паровую фазу, далее происходит их хемосорбция на активной содержащей сорбированный кислород поверхности субстрата ( $\text{C}_{60}$ ) и одновременно диссоциация с выделением радикала  $\text{acac}^*$  и экзотермической реакцией окисления  $\text{Fe}(\text{acac})_2 + \text{O}_2$ . Известно, что фуллерен  $\text{C}_{60}$  способен к хемосорбции значительного количества кислорода [118, 119], поэтому он может играть роль поставщика активного кислорода, инициируя термоокисление

аморфного углерода. Превращения смеси  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{C}_{60}$  в термическом процессе можно проиллюстрировать следующей схемой (схема 4):

Схема 4



### 3.2 Исследование твердофазных продуктов термической реакции фуллерена $\text{C}_{60}$ с трис-ацетилацетонатом железа методом рентгеновской дифракции

На дифрактограмме твердофазных продуктов, полученных при нагревании смеси  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{C}_{60}$  до  $200^\circ\text{C}$  (рисунок 3.2), присутствуют пики ГЦК решетки исходного фуллерита  $\text{C}_{60}$ , наблюдаются дифракционные рефлексы от магнетита, уширенные по сравнению с поликристаллическим магнетитом, что свидетельствует о высокой дисперсности полученных частиц.

На дифрактограмме (рисунок 3.3) продукта, синтезированного нагреванием смеси  $\text{C}_{60}/\text{Fe}(\text{acac})_3$  при температуре  $450\text{--}600^\circ\text{C}$ , наблюдаются только рефлексы от гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , пики от фуллерена отсутствуют, что говорит о разрушении фуллеренов.

Таким образом, при повышении температуры до  $450\text{--}600^\circ\text{C}$  происходит окисление магнетита, образовавшегося при термораспаде трис-ацетилацетоната железа, до гематита. Фуллерен при данных температурах газифицируется.

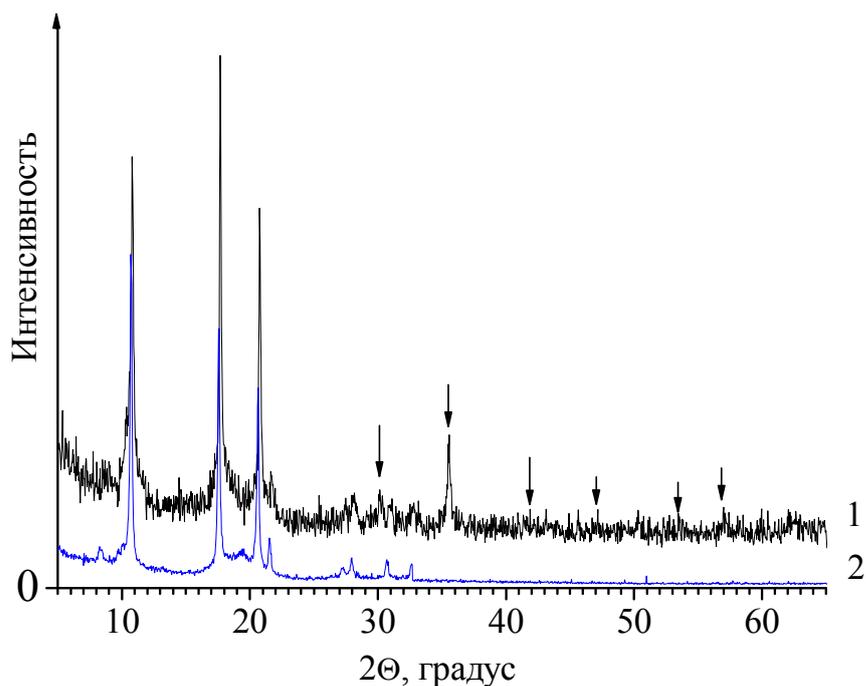


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы: 1 – продукта термической реакции смеси  $\text{Fe}(\text{асас})_3/\text{C}_{60}$  1:1; 2 – фуллерита  $\text{C}_{60}$  при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Стрелками показаны рефлексы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

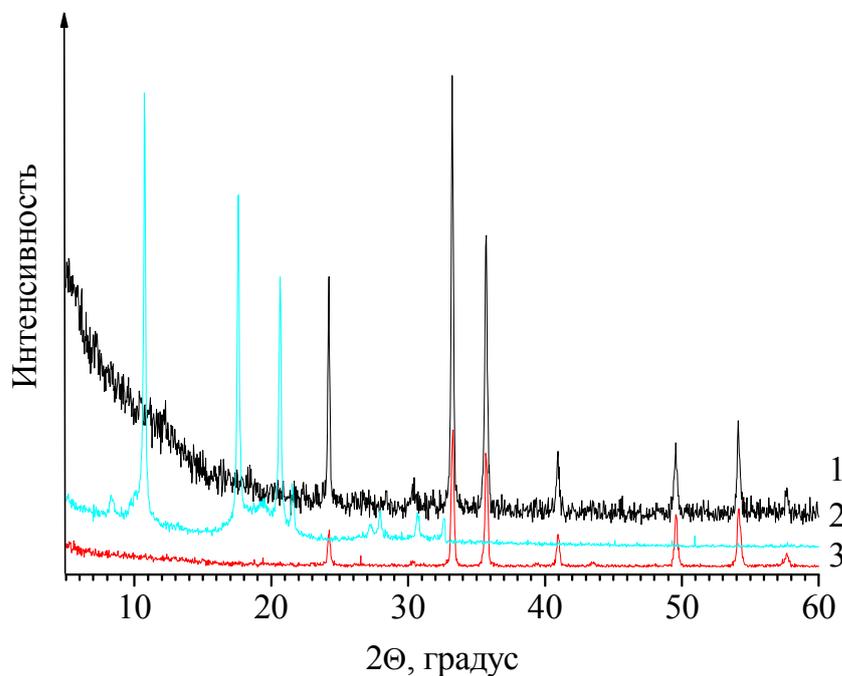


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы: 1 – продукт термической реакции смеси  $\text{C}_{60}/\text{Fe}(\text{асас})_3$  при температуре  $450\text{-}600^\circ\text{C}$ ; 2 – фуллерен, 3 – гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### 3.3 Исследование продуктов термической реакции смеси фуллерена C<sub>60</sub> и трис-ацетилацетоната железа методом ЭПР

Методом ЭПР исследованы продукты, образующиеся в процессе термических реакций порошковых смесей C<sub>60</sub>+Fe(асас)<sub>3</sub> при температуре 200 – 250°C с молярным отношением C<sub>60</sub>:Fe(асас)<sub>3</sub>=1:2, 1:1, 2:1 в исходных смесях. Состав полученных порошков отвечает относительному содержанию соответственно C<sub>60</sub>:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> =3:2, 3:1, 6:1.

Все синтезированные образцы охарактеризованы методом ЭПР спектроскопии, параметры ЭПР, измеренные при 300 К, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры ЭПР порошков, полученных в термических реакциях смеси C<sub>60</sub>+Fe(асас)<sub>3</sub> с различным соотношением исходных реагентов

Соотношение C <sub>60</sub> :Fe(асас) <sub>3</sub> в исходной смеси	Состав продуктов	Эффективный g-фактор	ΔH, кА/м	диаметр частиц, нм
1:2	3C <sub>60</sub> /2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,65	120	115
1:1	3C <sub>60</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,24	87	104
2:1	6C <sub>60</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,15	57	90

Для оценки размера частиц использовали соотношение [120]:

$$\Delta H = \Delta H_0 M_s V H_0 / 2kT, \quad (1)$$

где  $V$  – объем частицы,

$k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К),

$T$  – температура (300 К),

$\Delta H$  и  $H_0$  – ширина линии ЭПР и ее положение, соответственно,

$M_s$  – намагниченность насыщения.

Ширина резонансной линии  $\Delta H_0$  для комнатной температуры составляет 119,4 кА/м (1500 Э).  $H_0$  составляет 238,7 кА/м. Известно, что на поверхности наночастиц магнетита образуются области спинового стекла – состояние с неупорядоченными замороженными магнитными моментами. Намагниченность этой области равна 0, её толщина  $2a$ , где  $a$  – параметр кристаллической решетки [121]. Для магнетита  $a = 8,4 \text{ \AA}$ . Чем меньше частица, тем больше доля этой области и меньше намагниченность для данной температуры. Намагниченность насыщения пропорциональна объемной доле ферримагнитной фазы, тогда для сферических частиц

$$M_s/M_{sb} = [(r-2a)/r]^3, \quad (2)$$

где  $M_s$  – намагниченность насыщения частиц,

$M_{sb}$  – намагниченность насыщения объемного материала (для магнетита  $M_{sb} = 4,8 \times 10^{-2}$  Тл (480 Гс) при комнатной температуре).

Средний диаметр частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , найденный из отношения (1) с учетом (2), для продуктов термических реакций порошковых смесей  $\text{Fe}(\text{асас})_3 + \text{C}_{60}$  с разным исходным соотношением  $\text{C}_{60}:\text{Fe}(\text{асас})_3$  уменьшается при уменьшении количества железа в смеси.

Несмотря на то, что фуллерен сохранил кристаллическую структуру (рисунок 3.3.), в продуктах термических реакций смеси  $\text{C}_{60} + \text{Fe}(\text{асас})_3$ , он потерял способность полностью растворяться в органических растворителях, что может указывать на его частичное окисление и, возможно, образование связи  $\text{C}_{60}\text{--Fe}$ .

Продукты термических реакций смесей  $\text{C}_{60} + \text{Fe}(\text{асас})_3$  обрабатывали разбавленной хлороводородной кислотой при кипячении. Нерастворившийся твердый остаток промывали дистиллированной водой. Даже при длительной (более 5 часов) обработке образцов кипящей кислотой не происходило полного удаления из них железа. Полученные нерастворившиеся порошки мы обозначили

следующим образом: Ф/М-1 – получен из  $3C_{60}/2Fe_3O_4$ , Ф/М-2 – получен из  $3C_{60}/Fe_3O_4$ , Ф/М-3 – получен из  $6C_{60}/Fe_3O_4$ . В обозначении образцов Ф относится к фуллерену  $C_{60}$ , М – к магнетиту. Параметры ЭПР твердых остатков, не растворившихся в кислоте, приведены в таблице 3.2. Спектр ЭПР образца Ф/М-2 представлен на рисунке 3.4 в сравнении со спектрами  $C_{60}$  и  $Fe(acac)_3$  в смеси. В спектре исходной смеси  $C_{60}+Fe(acac)_3$  (1:1) наблюдался ЭПР радикального центра  $C_{60}$  и несимметричная линия трехвалентного железа. При нагревании смеси  $C_{60}+Fe(acac)_3$  до  $200^\circ C$  происходит термоокислительная деструкция  $Fe(acac)_3$  с образованием магнетита (рисунок 3.2.). В спектре продукта термической реакции линия радикала фуллерена перекрывается интенсивной линией магнетита. В продукте, нерастворимом в HCl, наблюдается линия радикала фуллерена, симметричная линия железа, смещенная в сторону высоких полей, параметры линии железа:  $g_{эфф}=2,03-0,06$ ,  $\Delta H=500-1300$  Э.

Удаление растворившейся в бензоле части образцов Ф/М-1 и Ф/М-2 привело к изменению параметров спектров ЭПР нерастворившихся остатков (табл. 3.2). Нерастворимые в бензоле порошки мы обозначили как Ф/М-1н и Ф/М-2н, соответственно. В этих образцах наблюдается линия ЭПР радикала  $C_{60}$ , уширенная по сравнению с линией фуллерита  $C_{60}$ , особенно в образце Ф/М-1н, что можно считать следствием химической связи железа с фуллереном. [120]

Таблица 3.2 – Параметры спектров ЭПР продуктов термических реакций смесей  $C_{60}+Fe(acac)_3$ , нерастворимых в HCl (а),  $C_6H_6$  (b)

Образец	$g_{эфф}$	Ширина линии, Э	(Радикал $C_{60}$ ) $\Delta H$ , Э
$C_{60}/Fe(acac)_3$	2,4	1400	1
$3C_{60}/2Fe_3O_4$	2,4	1500	
$3C_{60}/Fe_3O_4$	2,2	1320	
$6C_{60}/Fe_3O_4$	2,16	1000	2
Ф/М-1	2,06	1300	5
Ф/М-2	2,04	800	2
Ф/М-3	2,03	600	1,2
Ф/М-1н	2,1	1300	4,5
Ф/М-2н	2,0337	600	1,5

Образцы Ф/М-1н и Ф/М-2н исследованы методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Состав образцов на основании анализа, соответственно:  $\text{Fe}_{0,6}\text{C}_{60}\text{O}_y(\text{OH})_6$  (найдено С – 89,44%, Н – 0,71%, Fe – 4,3 %; вычислено С – 89,50%, Н – 0,74%, Fe – 4,3%) и  $\text{Fe}_{0,8}\text{C}_{60}\text{O}_y(\text{OH})_9$  (найдено С – 82,78%, Н – 1,07%, Fe – 5,38 %; вычислено С – 83,11%, Н – 1,04%, Fe – 5,17 %). Таким образом, в процессе термического взаимодействия с триацетилацетонатом железа происходит частичное окисление фуллерена.

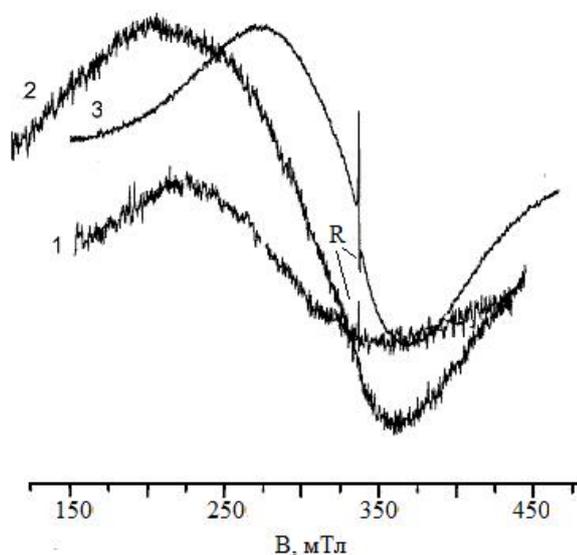


Рисунок 3.4 – Спектр ЭПР: 1 – смесь  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  и  $\text{C}_{60}$  (1:1), 2 – продукт термической реакции смеси  $\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{C}_{60}$  (1:1), 3 – продукт термической реакции смеси  $\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{C}_{60}$  (1:1), нерастворимый в  $\text{HCl}$ ; R – ЭПР радикала  $\text{C}_{60}$

После обработки образца  $3\text{C}_{60}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  перекисью водорода и затем соляной кислотой нерастворимый остаток соответствовал составу  $\text{FeC}_{60}(\text{OH})_3$  (Найдено: С – 92,1 %; Н – 0,6 %; Fe – 1,8 %; вычислено: С – 91,7 %; Н – 0,3 %; Fe – 1,8 %).

Полученные фуллеренолы не обладали растворимостью в воде, число гидрофильных функциональных групп от 3 до 9 недостаточно для появления растворимости. Растворимыми являются фуллеренолы с числом гидроксильных групп больше 16 [57].

Порошок, обозначенный как Ф/М-2, частично растворялся в бензоле. Растворимую часть мы обозначили как образец Ф/М-2р. В спектре ЭПР порошка Ф/М-2р наблюдается анион-радикал фуллерена (рисунок 3.5), с эффективным  $g$ -фактором 2,00–2,02; ширина линии в пределах 40 мТл. Появление анион-радикала указывает на связь железа с фуллереном.

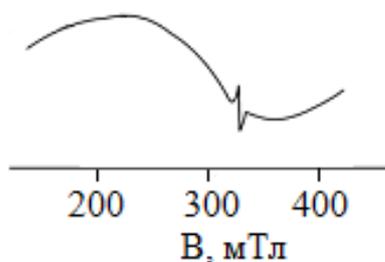


Рисунок 3.5 – Спектр ЭПР продукта Ф/М-2р, растворимого в  $C_6H_6$

### Выводы к главе 3

Наблюдаемое возгорание при нагревании в воздушной среде ( $\sim 160\text{--}180^\circ\text{C}$ ) и последующее тление смеси  $\text{C}_{60} + \text{Fe}(\text{acac})_3$  при температуре существенно более низкой, чем температура термического распада комплекса  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ), являются следствием термоокислительной деструкции комплекса металла, сопровождающейся горением органической части комплекса в присутствии фуллерена. В этих условиях не происходит сублимации  $\text{C}_{60}$  или разрушения фуллеренового каркаса. Температурное поведение спектров ЭПР продуктов термических реакций порошковых смесей фуллерита с трис-ацетилацетонатом железа, уширенные рефлекссы РФА характеризуют материалы, образующиеся в исследуемом процессе, как композиционные на основе порошкового фуллерита, допированного наночастицами магнетита. При нагревании таких материалов в кислых растворах ( $\text{HCl}$ ) при обработке перекисью водорода образуются железосодержащие фуллеренолы с небольшим числом ОН-групп (3 – 9), не обладающие растворимостью в воде.

## **Глава 4 Получение фуллеренолов и железосодержащих фуллеренолов на основе процессов термического и химического окисления фуллеренсодержащих углеродных конденсатов**

### **4.1 Взаимодействие фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа**

Процесс термоокислительной деструкции трис-ацетилацетоната железа, катализируемый фуллеренами и протекающий в воздушной среде в режиме беспламенного горения (тления), был использован нами для инициирования термоокисления аморфного углерода в фуллеренсодержащем конденсате.

Конденсат Ф-УК (1–2 г) смешивали с порошком трис-ацетилацетоната железа 10 – 20% по весу, помещали в тигель и нагревали до возгорания, наблюдаемого при температуре 180–200°C, далее процесс протекал в режиме тления практически одновременно во всем объеме реакционной массы в течение ~20 – 30 минут. Температура в процессе горения смеси повышается незначительно (~230–250°C), несмотря на наблюдаемое красное свечение. Это можно объяснить тем, что процесс термораспада бета-дикетонатов, как известно, протекает в определенном небольшом температурном интервале [122], кроме того, реакция термоокисления ультрадисперсного углерода в Ф-УК носит локальный характер. Термораспад  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  и последующий экзотермический процесс мы полагаем, происходит на частицах фуллерена, содержание которых в Ф-УК не превышает 10%. Убыль массы по окончании процесса достигает 80–85%. Для Ф-УК без добавки трис-ацетилацетоната металла возгорания и потери массы не наблюдалось вплоть до 450°C. Оксиды, по окончании горения удаляли кипячением в разбавленной  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ .

Процесс термического превращения реагентов в системе Ф-УК + Fe(асас)<sub>3</sub> наиболее вероятно протекает аналогично описанному нами в главе 3 процессу термического взаимодействия C<sub>60</sub>+Fe(асас)<sub>3</sub>, а именно следующим образом: летучий трис- ацетилацетонат железа сублимируется при температуре ~180°C, занимая весь объем реакционной системы, хемосорбируется с одновременными распадом на химически активных частицах фуллеренов и реакцией (асас) с кислородом (горением). Этот процесс инициирует термоокисление ультрадисперсного углерода в Ф-УК. Такой механизм процесса, как уже отмечалось в главе 3, описан в литературе для процессов АСО .

Оксиды железа, образовавшиеся в процессе термораспада Fe(асас)<sub>3</sub>, удаляли растворением в разбавленной соляной кислоте при кипячении. На представленной дифрактограмме (рисунок 4.1) продукта термической реакции смеси Ф-УК+Fe(асас)<sub>3</sub> после обработки его соляной кислотой, видно, что, по сравнению с дифрактограммой исходного конденсата, заметно снижается интенсивность сигнала, обусловленного ультрадисперсным углеродом (аморфное гало при малых углах дифракции). Сохраняются рефлексы от фуллерена и графита, для отжига которого требуются более высокие температуры. Таким образом, конденсированным продуктом термической реакции порошковой смеси Ф-УК+Fe(асас)<sub>3</sub> является смесь фуллерены/графит.

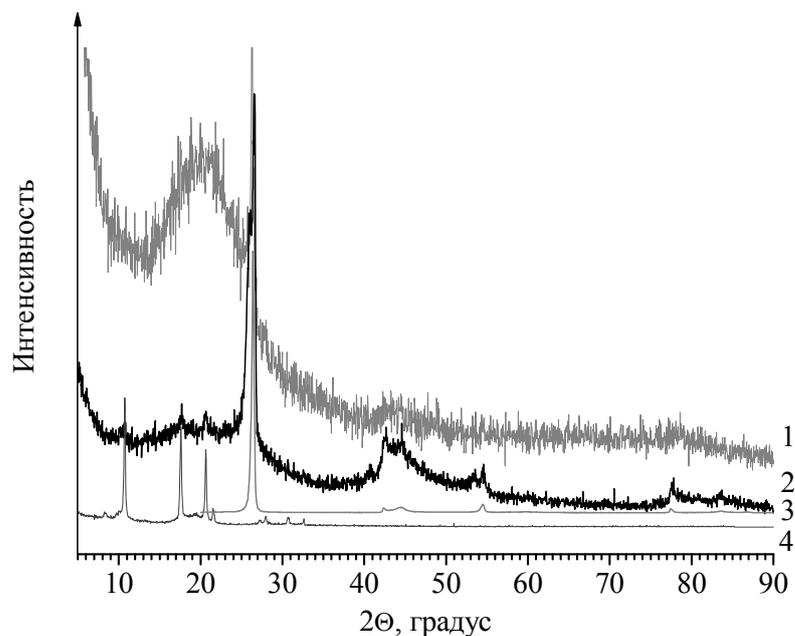


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы исходного Ф–УК (1), продукта реакции смеси Ф–УК+Fe(acac)<sub>3</sub> (2), графита (3), и фуллеренов (4)

#### 4.2 Гидроксилирование фуллеренов в продуктах термических реакций фуллеренсодержащего углеродного конденсата и трис-ацетилацетоната железа

После удаления растворением в HCl оксидов железа из продуктов термического взаимодействия фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа твердый остаток (порошковая смесь фуллерен/графит) был использован в качестве предшественника в синтезе полигидроксилированных фуллеренов. Для гидроксилирования мы использовали реакцию предшественника с концентрированной азотной кислотой. Действием азотной кислоты на порошковый композит фуллерен/графит, отделением растворившейся в кислоте фракции фильтрованием, выпариванием с последующей трехкратной обработкой водой для гидролиза образовавшихся полинитрофуллеренов был получен аморфный порошок коричнево-черного цвета,

хорошо растворимый в воде (фуллеренол-II). При обработке порошка фуллерен/графит азотной кислотой уже в течение первых 0,5 часа наблюдалось интенсивное окрашивание раствора кислоты, и в течение первого часа нагревания реагентов выход фуллеренолов составляет более 50% от максимально возможного (рассчитывался на основании содержания фуллеренов в исходном конденсате). Напомним, что при гидроксिलировании фуллерена  $C_{60}$  в течение первого часа реакции не более 35% фуллеренов переходит в раствор, это указывает на большую реакционную способность фуллеренов в углеродном конденсате по сравнению с экстрагированными фуллеренами, возможно из-за присутствия в последних сольватов, образованных с органическими растворителями. Методику получения образца фуллеренол-II иллюстрирует схема на рисунке 4.2.

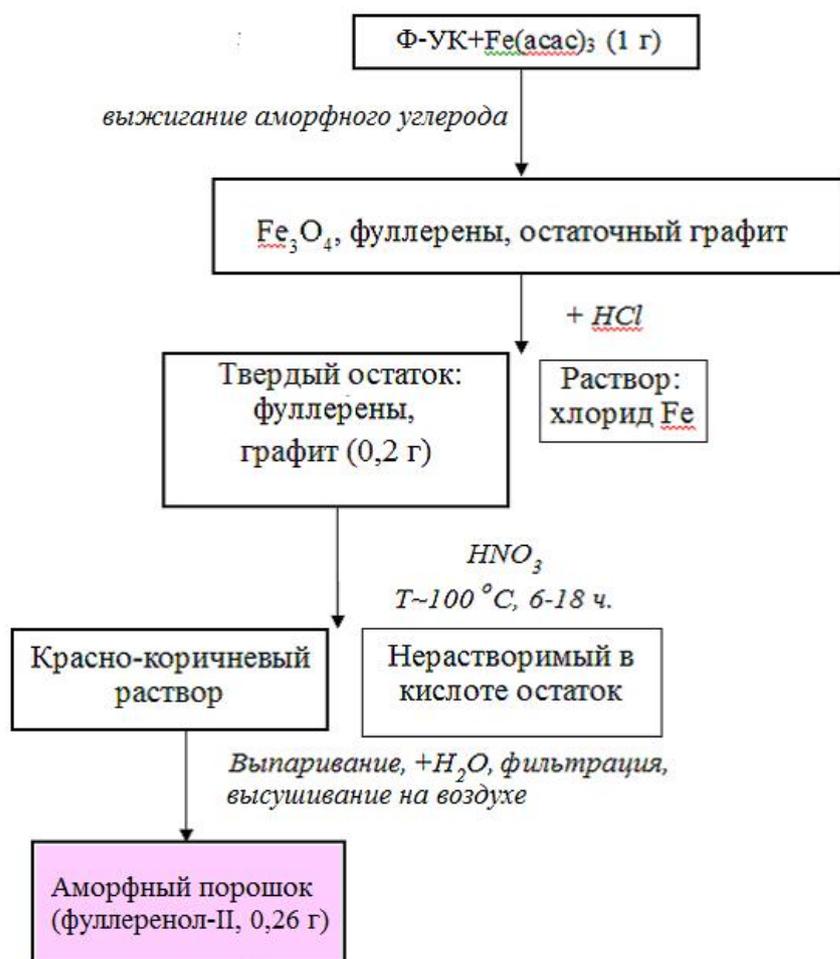


Рисунок 4.2 – Схема получения водорастворимого фуллеренола-II

В ИК спектре образца фуллеренол-II, подобно спектрам фуллеренолов  $C_{60}(OH)_x-1$  и  $C_{60}(OH)_x-2$  (рисунок 2.11) и спектрам фуллеренолов, приведенным в работах [57, 62, 67], наблюдаются широкая полоса поглощения с максимумом в области  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний OH-групп, полосы, которые можно отнести к деформационным колебаниям OH ( $\sim 1340$  и  $\sim 1385\text{ см}^{-1}$ ), полосы валентных колебаний C=C и C-C групп ( $\sim 1560-1625\text{ см}^{-1}$ ), наблюдаются полосы колебаний C=O ( $\sim 1715\text{ см}^{-1}$ ) и C-O ( $\sim 1070\text{ см}^{-1}$ ) групп (рисунок 4.3).

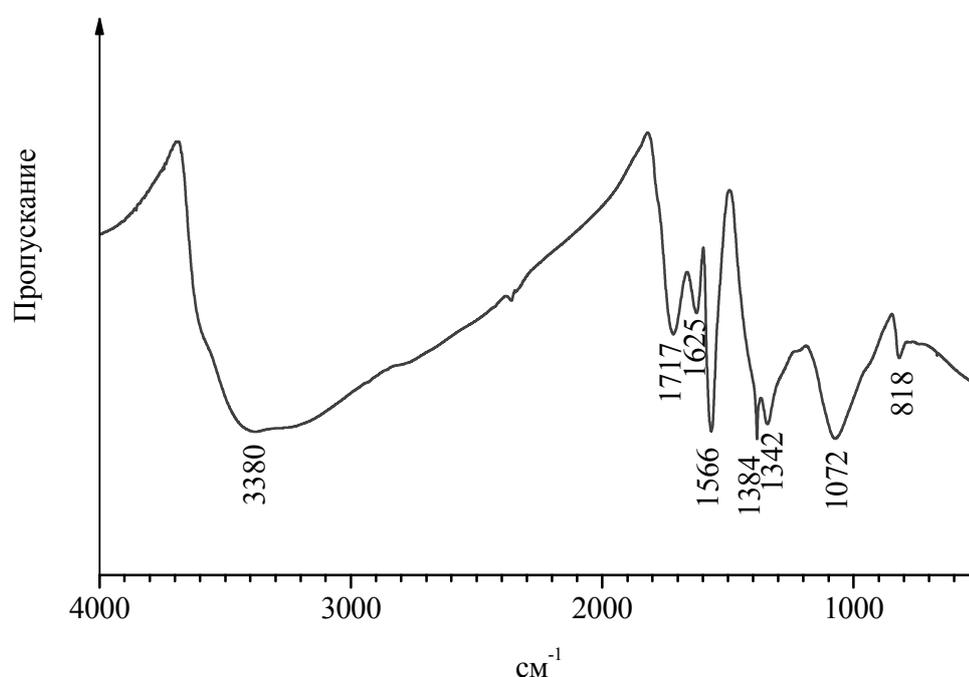


Рисунок 4.3 – ИК спектр фуллеренолов, полученных из фуллеренсодержащего углеродного конденсата

Согласно результатам элементного анализа методом ЭДРС, фуллеренол-II содержит в своем составе углерод (65,33 ат.%) и кислород (34,67 ат.%), не содержит азот, элементный состав соответствует усредненной формуле  $C_{60/70}O_x(OH)_y$ ,  $x+y=33$  (вычислено: C – 65,45 ат.%, O – 34,55 ат.%).

### 4.3 Хроматографические исследования фуллеренолов

Согласно данным хроматографического анализа (рисунок 4.4) фуллеренол-II содержит несколько фракций, различающихся временем удерживания, в отличие от образца  $C_{60}(OH)_x-1$ , полученного при гидроксировании  $C_{60}$  (глава 2 рисунок 2.8). Электронный спектр поглощения фракции, образующейся с наиболее высоким выходом (пик 1) при гидроксировании фуллеренов в Ф-УК, не имеет видимых полос поглощения, что согласуется с данными, приведенными в литературе и полученными нами для фуллеренола  $C_{60}$ . Электронный спектр поглощения фракции 2 (рисунок 4.5) подобен спектру фуллеренола  $C_{70}(OH)_2$ , приведенному в работе [111] (рисунок 4.6). Таким образом, первая фракция представляет собой полигидроксированный фуллеренол  $C_{60}O_x(OH)_y$ , вторая фракция – полигидроксированный фуллеренол  $C_{70}O_x(OH)_y$ .

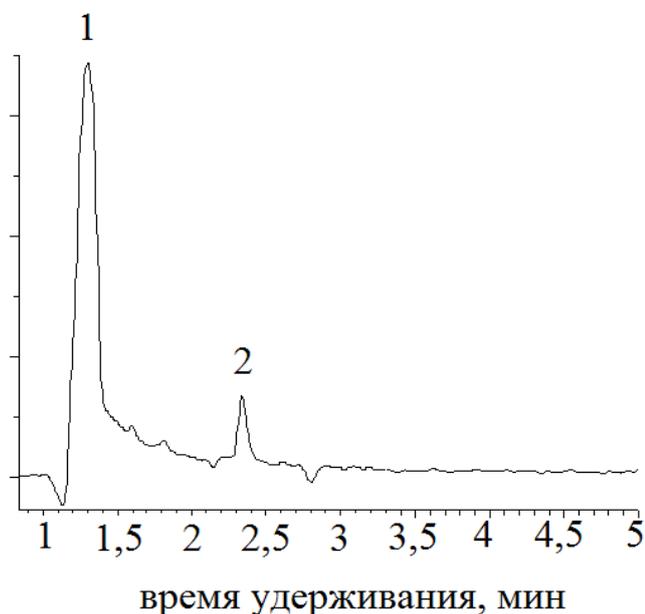


Рисунок 4.4 – Хроматограмма образца фуллеренол-II, элюент вода: ацетонитрил (1:1), колонка Agilent C18

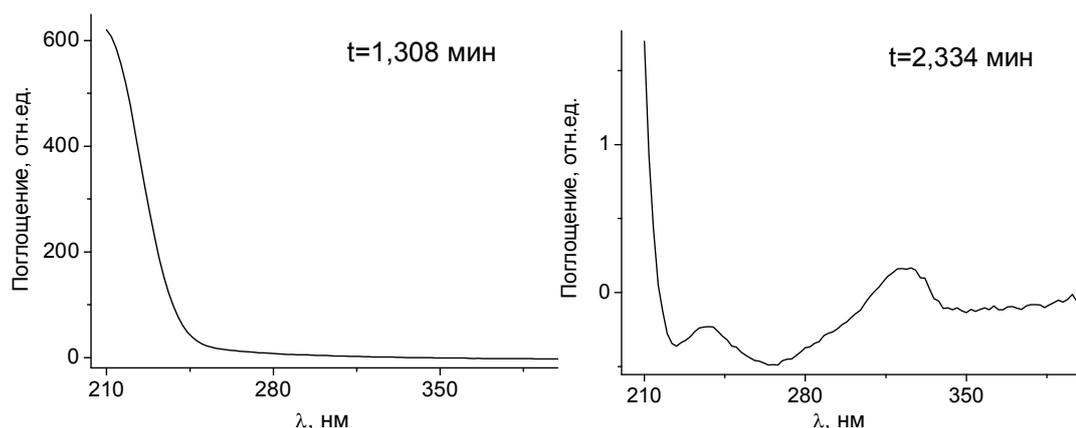


Рисунок 4.5 – Спектры поглощения, снятые в первом максимуме интенсивности сигнала (время выхода 1,3 мин.) и в последнем максимуме интенсивности сигнала (время выхода 2,3 мин.)

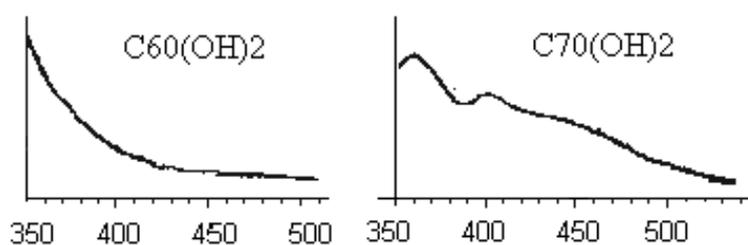


Рисунок 4.6 – Спектры электронного поглощения фуллеренолов из работы [95]

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  $1720\text{ см}^{-1}$  [67]. По данным токсикологических исследований кетонные формы фуллеренов являются более токсичными [56]. В данной работе была подобрана методика колоночной хроматографии для разделения фуллеренолов на фракции, обогащенные енольной и кетонной формой. В качестве сорбента использовался силикагель L 100/160, в качестве элюента использовалась смесь вода: ацетон переменного состава (от 1:10 до 1:1). На рисунке 4.7 представлены ИК-спектры разделенных фуллеренолов  $C_{60/70}(\text{OH})_y$  и  $C_{60/70}\text{O}_x(\text{OH})_y$ ,  $x+y=33$ . В спектрах обоих образцов наблюдаются полосы, характерные для фуллеренолов: полосы валентных колебаний OH-групп ( $3400\text{ см}^{-1}$ ),

деформационных колебаний ОН-групп ( $\sim 1340 - 1385 \text{ см}^{-1}$ ), полосы валентных колебаний С=С и С-С групп ( $\sim 1560-1620 \text{ см}^{-1}$ ), ( $\sim 1715 \text{ см}^{-1}$ ) и С-О ( $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ ) групп; для образца, содержащего кетонную форму наблюдается полоса колебаний С=О группы ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ).

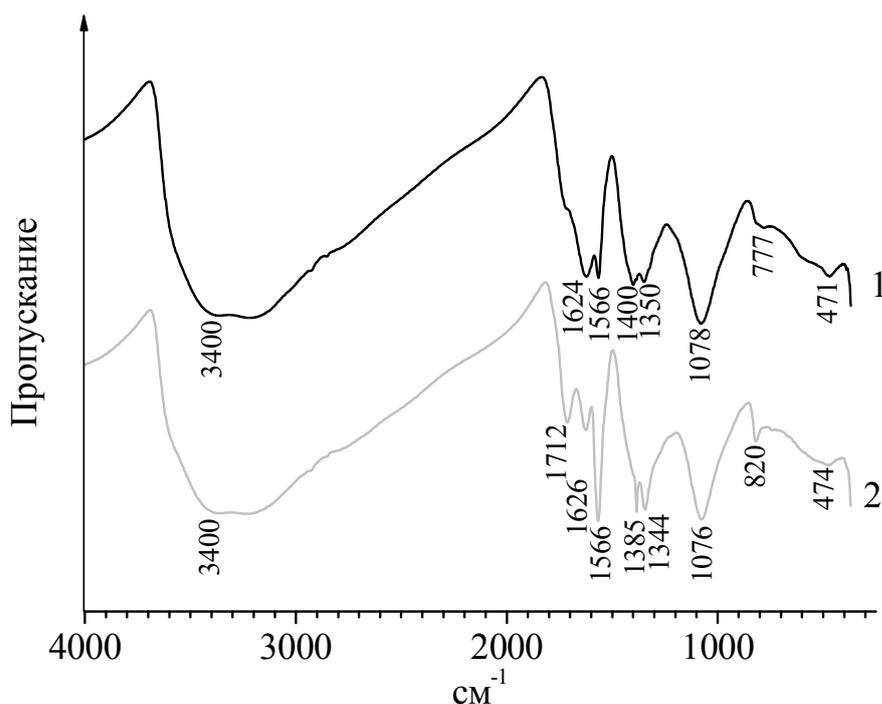


Рисунок 4.7 – ИК спектры фуллеренолов: 1)  $C_{60/70}(OH)_x$ , 2)  $C_{60/70}O_x(OH)_y$

#### 4.4 Взаимодействие фуллеренсодержащего углеродного конденсата, модифицированного железом, с трис-ацетилацетонатом железа

Известно, что при распылении в плазме порошка железа во время синтеза фуллеренов могут образовываться железо-фуллереновые аддукты. Ожидается, что эти соединения будут обладать высокой биологической активностью, однако их практически невозможно отделить от сажевых частиц вследствие их нерастворимости в каких-либо растворителях. Поэтому дальнейшая часть нашего исследования посвящена разработке методики модификации

железофуллереновых производных напрямую в содержащем их углеродном конденсате для получения соединений, совместимых с биологическими средами.

Для исследования твердофазных термических реакций углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа, Fe/Ф-УК помещали в тигель, вводили  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  – порядка 10 % по весу и нагревали. Нагревание реакционных смесей приводит к возгоранию при температуре около  $200^\circ\text{C}$ , далее процесс горения протекает в режиме тления без внешнего нагрева в течение 15–30 мин. В отсутствие трис-ацетилацетоната железа возгорание конденсата не происходит вплоть до  $450^\circ\text{C}$ . Процесс горения является следствием катализируемого фуллеренами экзотермического распада металлоорганического соединения с выделением конденсированной металлосодержащей фазы и летучей органической части и последующего горения газофазных органических продуктов и ультрадисперсного углерода.

Твердофазные термические реакции углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа были исследованы методом окислительной термогравиметрии на приборе NETZSCH STA 449 C, Jupiter при использовании двух тиглей для образца и эталона, изготовленных из корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Нагрев образцов выполнялся в потоке  $\text{Ar} + 17\% \text{O}_2$  при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . На термограмме углеродного конденсата, наблюдается пик, характеризующий окисление аморфного углерода (до  $455^\circ\text{C}$ ) с газификацией последнего, в области  $600\text{--}900^\circ\text{C}$  наблюдается окисление фуллеренов и графита с последующей частичной газификацией (рисунок 4.8 а).

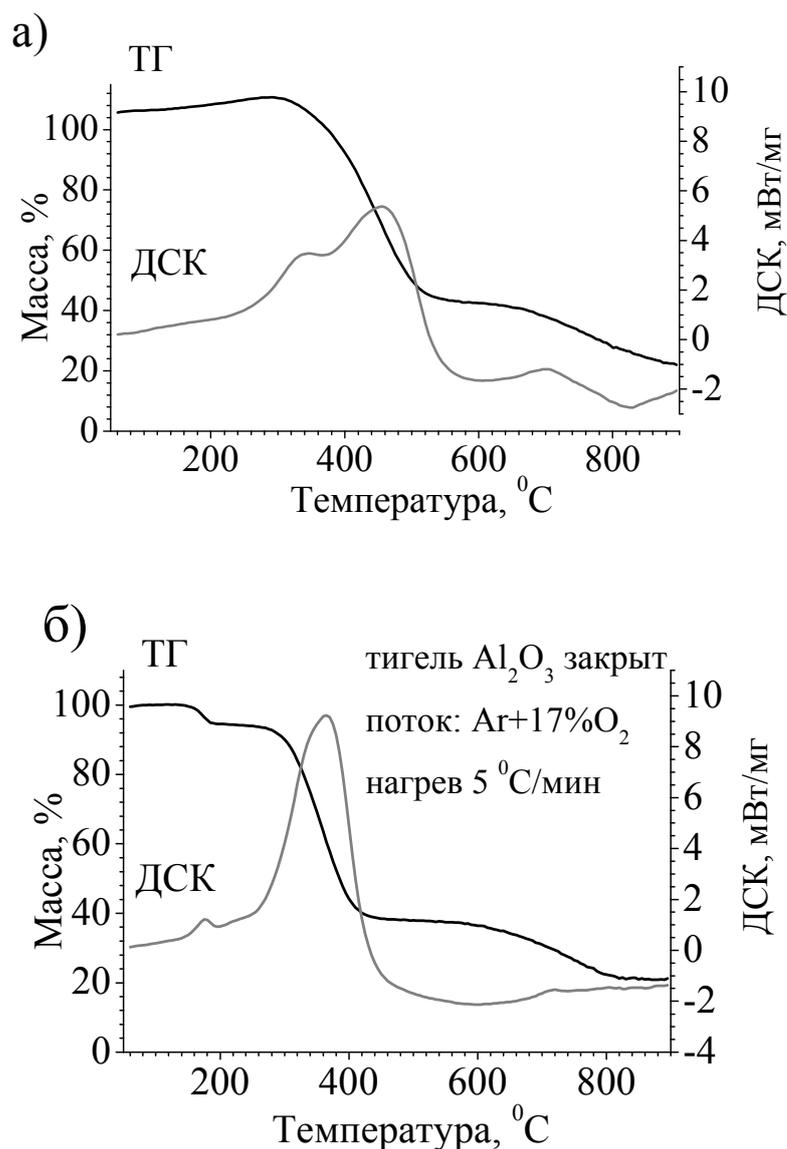


Рисунок 4.8 – Термограммы: а) Fe/Φ–УК, б) – порошковая смесь Fe/Φ–УК+Fe(асас)<sub>3</sub>

На термограмме смеси углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа убыль массы при 160–180°C и экзотермический эффект в этой же области, а также слабый экзоэффект при 180 – 230°C соответствуют процессам сублимации летучего Fe(асас)<sub>3</sub> и одновременно катализируемому фуллеренами распаду комплекса  $\text{Fe(асас)}_3 \rightarrow \text{Fe(асас)}_2 + \text{асас}$  на поверхности частиц фуллерена и глубокой деструкцией органической части комплекса, вызывающей локальное возгорание. Свободный трис-ацетилацетонат в интервале температур 180–350°C

сублимируется с распадом без возгорания. Максимальная скорость окисления сажи наблюдается при температуре 350°C, т.е. на 100°C ниже, чем в Fe/Ф-УК (рисунок 4.8 б).

#### **4.5 Исследование твердофазных продуктов термической реакции фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа**

Продукты, полученные из углеродного конденсата Fe/Ф-УК при термоокислении ультрадисперсного углерода в температурном диапазоне 200 – 250°C, были исследованы методами рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, порошковой дифракции, электронного парамагнитного резонанса, методом мёссбауровской спектроскопии.

Убыль массы образца в результате термической реакции составила 80 %. На дифрактограмме, соответствующей продукту термической реакции смеси Fe/Ф-УК+Fe(acac)<sub>3</sub> (рисунок 4.9 (1)), кроме рефлексов от Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, присутствует сигнал от α-Fe. Таким образом, в процессе термической реакции смеси Fe/Ф-УК+Fe(acac)<sub>3</sub> некоторая доля частиц железа сохраняется в неокисленном состоянии.

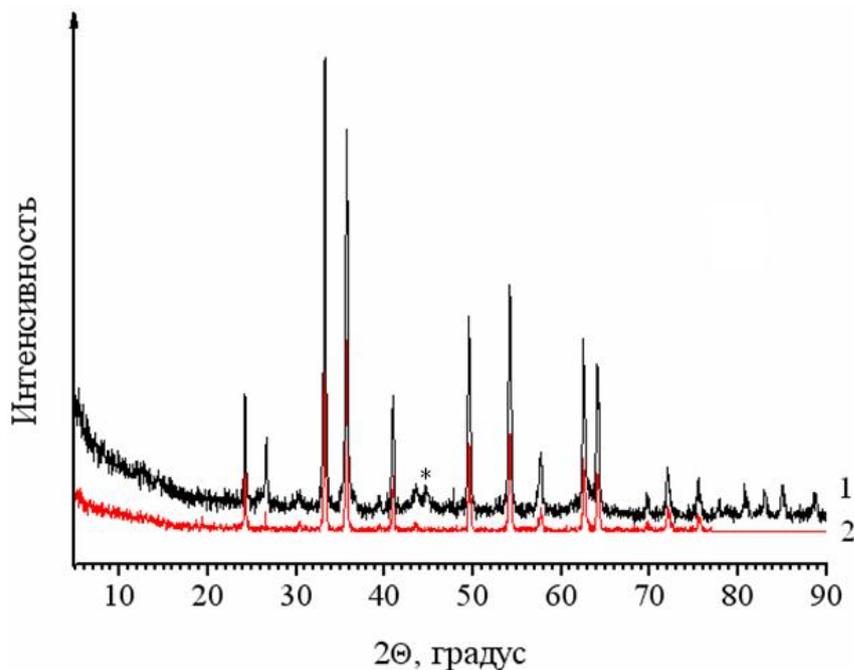


Рисунок 4.9 – Рентгенограммы продукта термической реакции Fe/Φ – UK+Fe(acac)<sub>3</sub> (1) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), \* – рефлекс от плоскости 110 ОЦК железа

При обработке продукта продуктов термических реакций Fe/Φ-UK+Fe(acac)<sub>3</sub> хлороводородной кислотой оксиды железа переходят в раствор в виде FeCl<sub>3</sub>. Исследование нерастворимой в кислоте части методом порошковой дифракции (рисунок 4.10) показало, что в образце, как и в Fe/Φ-UK, присутствует фаза α-Fe, так как наблюдаются рефлексы от объемно-центрированной решетки α-Fe ( $2\theta=44,71; 65,08; 82,42^\circ$ ), карбида железа Fe<sub>3</sub>C, кроме того, наблюдается гало от углеродных структур (при  $2\theta=10-25^\circ$ ), и сигнал от графита ( $2\theta=26,5^\circ$ ).

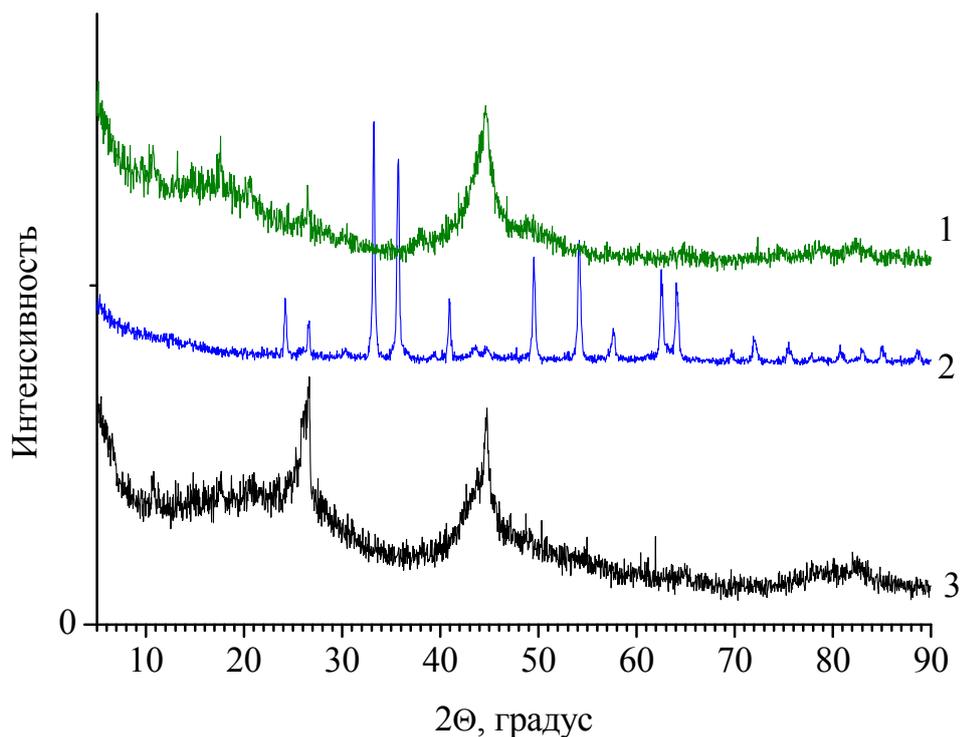


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы: 1 – исходный Fe/Φ-УК, 2 – продукт термической реакции порошковой смеси Fe/Φ-УК+Fe(асас)<sub>3</sub>, 3 – твердый остаток, полученного после обработки разбавленной кислотой HCl продуктов термической реакции порошковой смеси Fe/Φ-УК+Fe(асас)<sub>3</sub>

По результатам анализа методом Мёссбауэра (рисунок 4.11, таблица 4.1) в продукте наблюдается несколько неэквивалентных состояний Fe. Доля атомов в состоянии α-Fe составляет 17 %, наиболее заселенную фракцию (48 %) с изомерным сдвигом 0,28 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,20 мм/с мы отнесли к ионам железа, ковалентно связанным с углеродом. Фракцию γ-Fe (15 %) можно отнести к частицам железа в наноразмерном состоянии (диаметр 5-10 нм) с плотной ГЦК упаковкой. Эти фракции не растворяются даже при длительном кипячении продукта в растворах HCl.

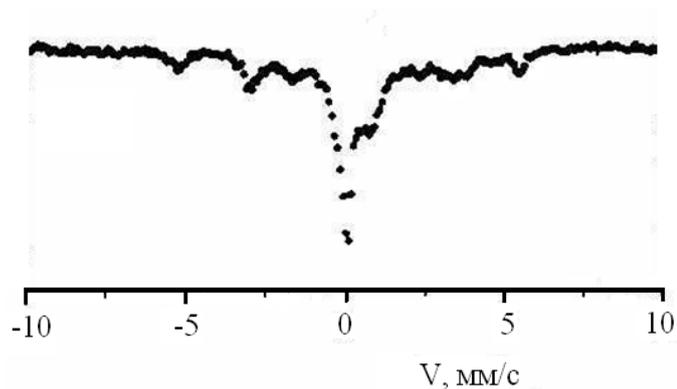


Рисунок 4.11 – Мёссбауэровский спектр твердого остатка, полученного после обработки хлороводородной кислотой продуктов термической реакции порошковой смеси Fe/Ф-УК+Fe(асас)<sub>3</sub>

Таблица 4.1– Мёссбауэровский анализ твердого остатка, полученного после обработки хлороводородной кислотой продуктов термической реакции порошковой смеси Fe/Ф-УК+Fe(асас)<sub>3</sub>

$\delta$ , мм/с	$H \times 10^5$ , А/м	$\epsilon$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с	$S$	Принадлежность
0,02	330	0	0,56	0,17	$\alpha$ Fe
0,28	204	0,20	1,02	0,38	Fe <sub>2,5</sub> C-аморфный
0	0	0	0,31	0,15	$\gamma$ Fe
0,14	0	0,55	0,18	0,06	Fe <sup>3+</sup> (4)
0,23	0	1,07	1,53	0,23	Fe <sup>3+</sup> (6)

где  $\delta$  – изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha$ Fe (характеризует электронную плотность на ядре железа, формальную валентность, координацию по лигандам и степень ковалентной связи);

$H$  – сверхтонкое поле на ядре Fe;

$\epsilon$  – квадрупольное расщепление (характеризует степень отклонения локальной симметрии электрического поля на ядре от кубической);

$\Gamma$  – ширина линии поглощения (в сравнении с естественной шириной 0,24 мм/с характеризует разброс параметров сверхтонкой структуры ( $\delta$  и  $\epsilon$ ) для позиций данного сорта);

$S$  – долевая заселенность позиции.

Проведено исследование продукта термических реакций  $\text{Fe}/\Phi\text{-УК}+\text{Fe}(\text{асас})_3$  методом ЭПР. О присутствии в продукте фуллеренов свидетельствует интенсивный сигнал ЭПР фуллеренового радикала (рисунок 4.12, линия 1). В соответствии с литературными данными линию 2 мы отнесли к атомам в металлических частицах. Снижение температуры наблюдения резонанса приводит к уширению линии 2 и уменьшению интенсивности, что характерно для частиц с суперпарамагнитным поведением результирующего магнитного момента. Линию 3, исчезающую при 77 К, можно связать с фазой  $\text{Fe}_x\text{C}$ .

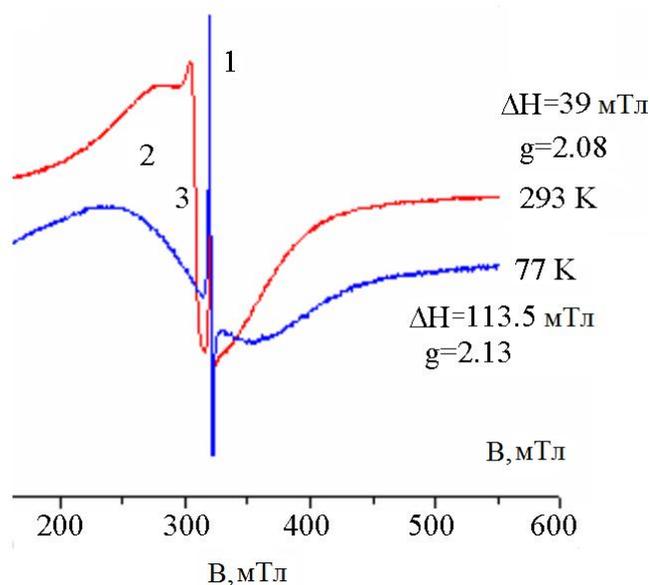


Рисунок 4.12 – Спектры ЭПР продукта термической реакции смеси  $\text{Fe}/\Phi\text{-УК}+\text{Fe}(\text{асас})_3$ , нерастворимого в хлороводородной кислоте

Таким образом, при термоокислении аморфного углерода в  $\text{Fe}/\Phi\text{-УК}$  был получен продукт, содержащий фуллерены, частицы железа, и графит (его условно обозначили как  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{C}/\text{фуллерен}/\text{графит}$ ). Содержание железа в этом материале 1,9 % в виде наночастиц среднего размера менее 10 нм. Частицы сохраняют металлическую форму при термоокислении аморфного углерода в  $\text{Fe}/\Phi\text{-УК}$  и не растворяются при кипячении в растворе  $\text{HCl}$ . Это свидетельствует о стабилизации частиц железа углеродной оболочкой, образующейся в плазменном синтезе  $\text{Fe}/\Phi\text{-УК}$ .

Полученные порошковые материалы, которые мы обозначили как Fe/Fe<sub>x</sub>C/фуллерен/графит, далее использовали в качестве исходных продуктов для получения полигидроксилированных фуллеренов.

#### **4.6 Гидроксилирование фуллеренов в продуктах термических реакций железосодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа**

Действием азотной кислоты на порошковый композит Fe/Fe<sub>x</sub>C/фуллерен/графит, отделением растворившейся в кислоте фракции с последующей обработкой водой были получены аморфные порошки коричнево-черного цвета, хорошо растворимые в воде [123]. При обработке фуллеренов в продуктах отжига уже в течение первых 0,5 часа наблюдалось интенсивное окрашивание раствора кислоты, и в течение первого часа нагревания реагентов выход фуллеренолов составлял более 50 % от максимально возможного (рассчитывался на основании содержания фуллеренов в исходном конденсате).

#### **4.7 Исследования полигидроксилированных фуллеренов методом инфракрасной спектроскопии**

В ИК спектре полученного водорастворимого продукта (рисунок 4.13), подобно приведенным в работах [57, 62, 67] спектрах фуллеренолов, наблюдаются широкая полоса поглощения с максимумом в области  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний ОН-групп, полосы, которые можно отнести к деформационным колебаниям ОН ( $\sim 1350$  и  $\sim 1385 \text{ см}^{-1}$ ), полосы валентных колебаний С=С ( $\sim 1625 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдаются полоса колебаний С=О ( $\sim 1710 \text{ см}^{-1}$ ) и С–О ( $\sim 1050\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ ) групп.

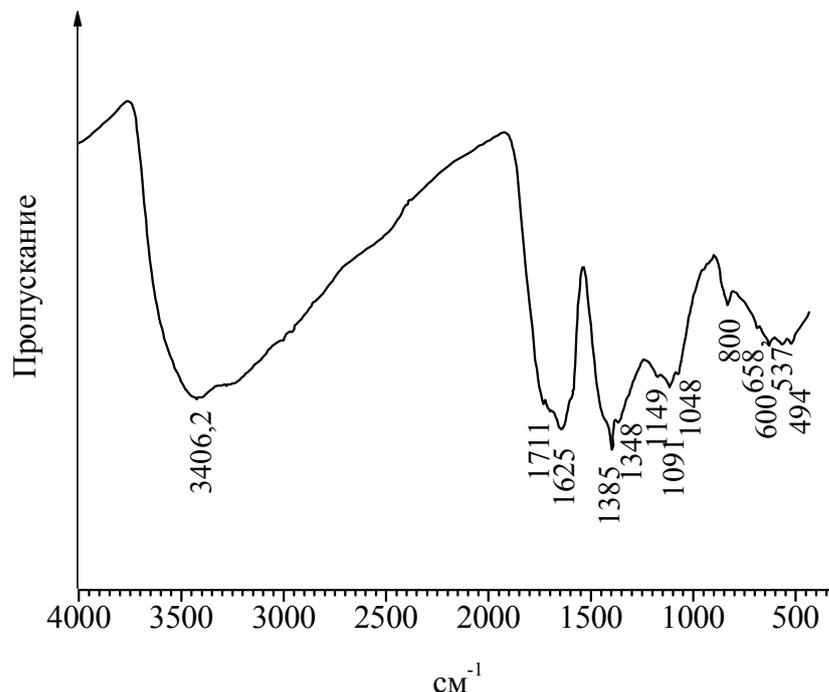


Рисунок 4.13 – ИК спектры фуллеренолов, полученных из железосодержащего углеродного конденсата

В зависимости от содержания железа в исходном конденсате (от 5 до 10 масс.%), в состав полученного из Fe/Ф-УК фуллеренола входило от 1,2 до 4,2 масс.% железа. Далее исследовался образец с наибольшим содержанием железа (фуллеренол-III). Его элементный состав по данным метода ЭДРС (детектор INCA x – sight): углерод (59,94 ат. %), кислород (39,01 ат. %) и железо (1,05 ат.%). Усредненный состав железосодержащих фуллеренолов  $\text{FeC}_{60}\text{O}_y(\text{OH})_x$ , где  $x+y=37$  (рассчитано: C – 62,19 ат.%, O – 36,81 ат.%, Fe – 1 ат.%).

#### 4.8 Хроматографические исследования полигидроксилированных фуллеренов

Согласно данным хроматографического анализа фуллеренол-III является полифазными (рисунок 4.14). Его электронный спектр (рисунок 4.15) не имеет

видимых полос поглощения и подобен спектру продукта фуллеренол-II, что согласуется с данными приведенными в литературе для фуллеренолов  $C_{60}$ .

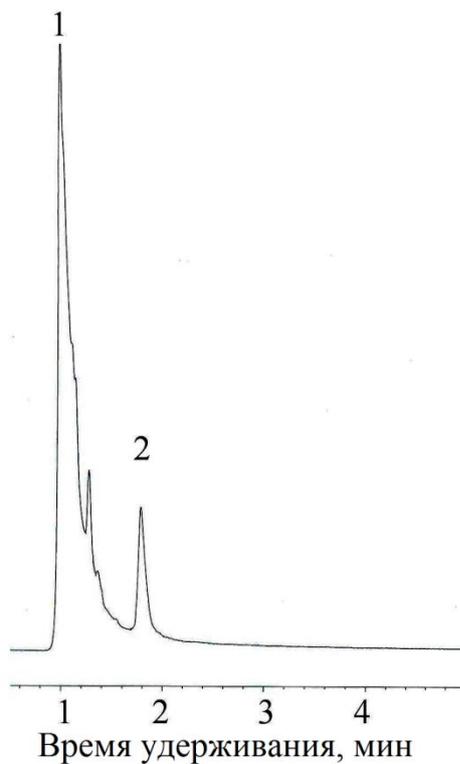


Рисунок 4.14 – Хроматограмма образца фуллеренол-III, элюент вода: ацетонитрил (1:1), колонка Agilent C18

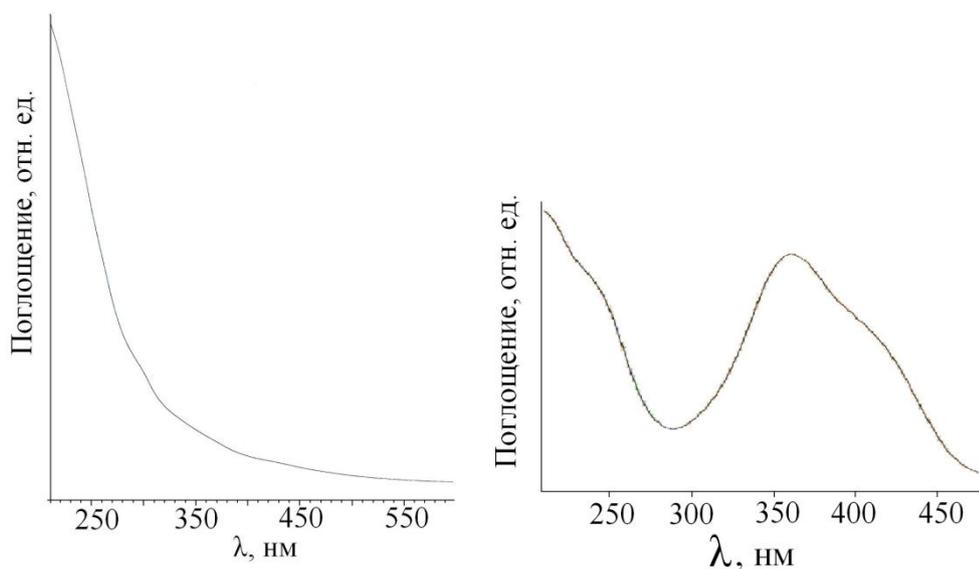


Рисунок 4.15 – Спектры электронного поглощения образца III: слева – фракция с временем выхода 1 мин., справа – фракция с временем выхода 1,8 мин

Образец III был разделен на индивидуальные компоненты колоночной хроматографией. В качестве сорбента использовался силикагель, элюирование проводили смесями ацетон-вода. Была выделена фракция с наиболее высоким выходом (образец фуллеренол-IIIa, время выхода ~ 1,2 мин.)

#### 4.9 Исследование полигидроксилированных фуллеренов методами ЭПР и мёссбауэровской спектроскопии

Согласно элементному анализу фуллеренол-IIIa содержит C – 59,94 ат.%, O – 39,94 ат.%, Fe – 0,12 ат.%. Железо не осаждается щелочью в виде гидроокиси, то есть примесь в виде соли нитрата железа исключена. Фуллеренол-IIIa был исследован методом электронного парамагнитного резонанса. В спектре ЭПР (рисунок 4.16) основной является линия резонанса радикала фуллерена, трехвалентному железу соответствует широкая линия с g-фактором 2,055.

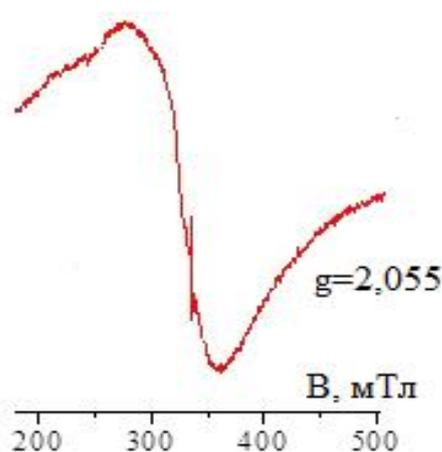


Рисунок 4.16 – Спектр ЭПР водорастворимого продукта, полученного гидроксилированием смеси Fe/Fe<sub>x</sub>C/фуллерен/графит (образец фуллеренол-IIIa)

Образец фуллеренол-Ша исследован методом Мёссбауэра. Мёссбауэровский спектр продукта (рисунок 4.17, таблица 4.2) характеризуются суперпозицией нескольких квадрупольных дублетов, обусловленных неэквивалентным состоянием ионов Fe в исследуемых материалах. Первые три неэквивалентные позиции железа, имеют химический сдвиг 0,35–0,42 мм/с. Эти величины химических сдвигов соответствуют высокоспиновому катиону  $Fe^{3+}$ , имеющему координацию лигандного окружения, равную шести [124]. Величины химсдвигов и квадрупольных расщеплений этих позиций близки к аналогичным параметрам ферригидрита, [125-127].

В ферригидрите ион  $Fe^{3+}$  находится в октаэдрическом окружении лигандов O и OH [127], структура ферригидрита представляет собой комбинацию двух типов анионных упаковок. При образовании элемента кубической упаковки, в которой анионные плоскости располагаются в последовательности ABCABC, ионы  $Fe^{3+}$  находятся в октаэдрическом окружении, в этом случае два соседних слоя октаэдров заняты железом. При образовании элемента гексагональной упаковки, в которой анионные плоскости располагаются в последовательности ABAB, одиночные слои октаэдров, занятых железом, разделены слоями пустых октаэдров [126], как показано на рисунке 4.17. Образование вдвоенных и одиночных слоев железа является причиной возникновения двух неэквивалентных позиций в ферригидрите [126].

В работе [128] структура ферригидрита построена с использованием структурного элемента, как на рисунке 4.18 а, вторым структурным элементом выступает элемент  $\tilde{A}$ , который представляет собой элемента A, повернутый на  $180^\circ$  вокруг своей оси (110). В нашем образце отношение заселенностей двух позиций железа близко к 1:1, что соответствует ферригидриту с последовательностью слоев AA $\tilde{A}\tilde{A}$  (рисунок 4.18 б). Часть железа может выходить в межслойные (свободные) октаэдры, что приводит к изменению соотношения заселенностей кубических и гексагональных позиций. Лигандный октаэдр ферригидрита содержит 3 кислорода и 3 OH-группы. Соотношение

кислородов и ОН-групп октаэдре может меняться в зависимости от условий получения ферригидрита.

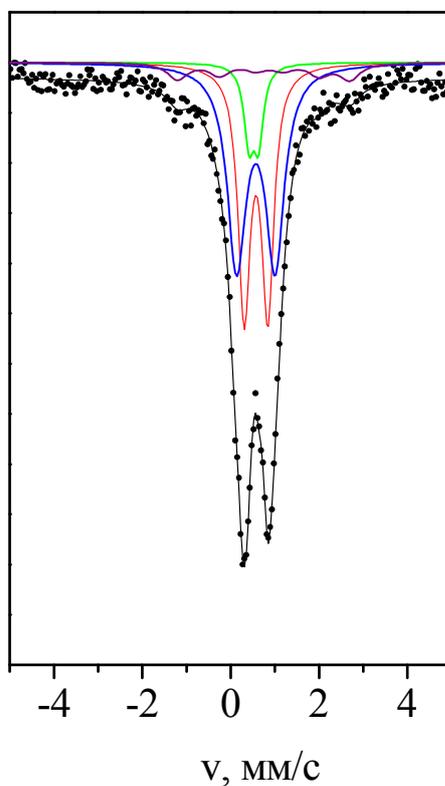


Рисунок 4.17 – Мёссбауэровский спектр – водорастворимого фуллеренола-IIIа

Таблица 4.2 – Мёссбауэровский анализ водорастворимого продукта III-а

$\delta$ , мм/с	$H \times 10^5$ , А/м	$\epsilon$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с	$S$	Принадлежность
0,367	0	0,22	0,26	0,09	$\text{Fe}^{3+}$ меж/ферригидрит
0,419	0	0,54	0,32	0,36	$\text{Fe}^{3+}$ куб/ферригидрит
0,415	0	0,87	0,51	0,46	$\text{Fe}^{3+}$ гекс/ферригидрит
0,656	239	-0,26	0,55	0,09	$\text{Fe}^{2+}$ НС

где  $\delta$  – изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{Fe}$ ,

$H$  – сверхтонкое поле на ядре Fe,

$\varepsilon$  – квадрупольное расщепление,

$\Gamma$  – ширина линии поглощения,

$S$  – долевая заселенность позиции.

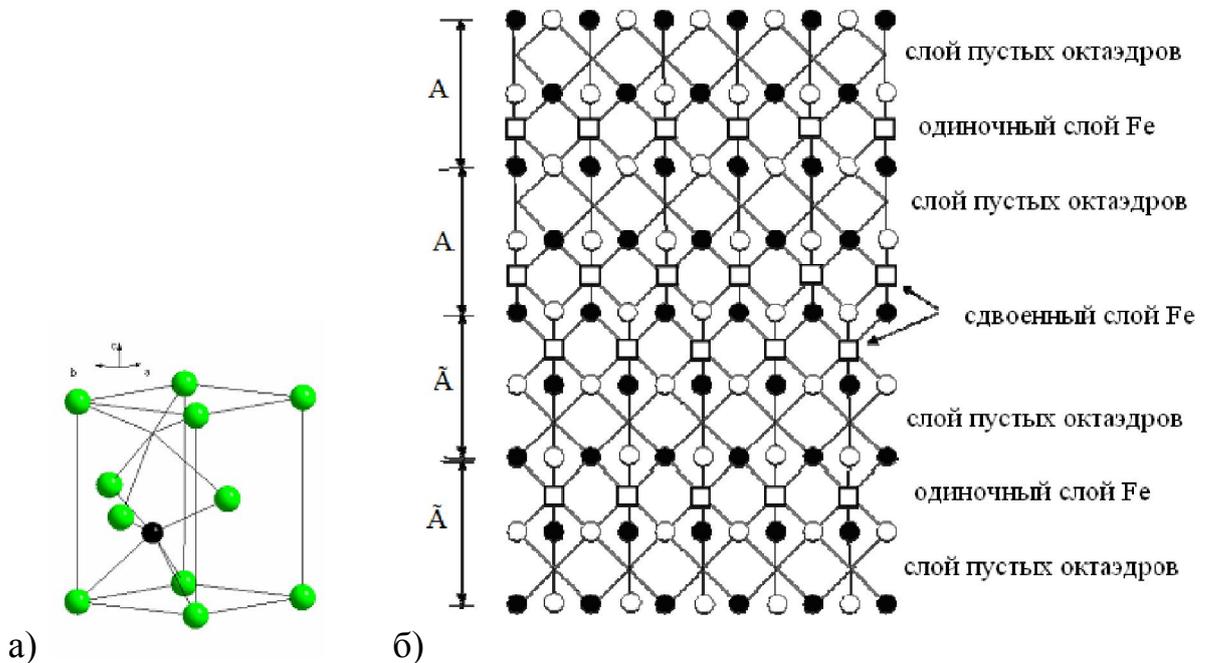


Рисунок 4.18 – а) структурный элемент А ферригидрита [128], б) Схематичное представление идеализированной структуры ферригидрита аналогично приведенному в работе [128], обозначения:  $\square$  - Fe,  $\circ$  - O,  $\bullet$  – OH

В последнем столбце таблицы 4.2 ФГ означает принадлежность к фазе ферригидрита. Обозначения «меж», «куб» и «гекс» означают межслойное железо, с кубической и гексагональной упаковкой лигандов, соответственно.

В ферригидритах биогенного и химического происхождения квадрупольное расщепление межслойного железа значительно больше квадрупольного расщепления позиций с кубической и гексагональной упаковкой [129]. В нашем ферригидрите, напротив, квадрупольное расщепление  $\varepsilon$  межслойного железа мало. Возможно, это связано с появлением новой, не известной для нас, фазы, обозначенной в таблице 4.2 как  $\text{Fe}^{2+}\text{HC}$ . Наиболее вероятно фаза  $\text{Fe}^{2+}\text{HC}$

представляет собой катионы  $\text{Fe}^{2+}$  в низкоспиновом состоянии [125]. В этом случае лигандный полиэдр, окружающий катион железа, должен создавать сильное электрическое поле на центральном катионе. В структуре ферригидрита трудно организовать такие позиции. Вероятно, ферригидридные кластеры имеют химические связи с особыми структурными образованиями, отличными от структуры ферригидрита. Если за межслойное железо принять катионы, находящиеся на поверхности ферригидритных кластеров и участвующие в химической связи с иными структурными элементами, становится понятным изменение мессбауэровских параметров позиций  $\text{Fe}^{3+}$  меж/ферригидрит от параметров ферригидритов химического и биогенного происхождения и возникновение позиций  $\text{Fe}^{2+}\text{HC}$ . Из таблицы 4.2 видно, что в образце фуллеренол-IIIa фаза  $\text{Fe}^{2+}\text{HC}$  проявляет магнитные свойства, что видно по возникновению сверхтонкого поля на ядре железа,  $H=239$  кЭ. Мы считаем, что неизвестной фазой являются катионы железа, участвующие в химической связи с фуллеренолом.

Образец фуллеренол-IIIa является рентгеноаморфным, отсутствие рефлексов на рентгенограмме указывает на то, что частицы ферригидрита имеют размер порядка нанометров, уширение рефлексов, вызванное дисперсностью кристаллитов настолько велико, что отделить сигнал от фона становится невозможным.

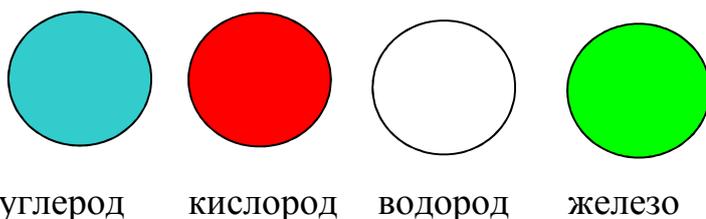
#### **4.10 Теоретические исследования структур молекул железофуллеренолов**

Для определения наиболее энергетически выгодной структуры железофуллеренолов были проведены квантово-химические расчеты с помощью пакета программ NiperChem полуэмпирическим методом MNDO-PM3 (метод модифицированного пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрытием). В рамках этого метода расчет ведется только для валентных электронов; используются стандартные не оптимизированные базисные функции

электронных орбиталей, пренебрегаются только интегралами кулоновского отталкивания электронов, включающими пары орбиталей, центрированные на двух разных ядрах. В методе MNDO резонансные интегралы и энергия отталкивания ядер вычисляются из параметрических выражений. Параметры получены подгонкой к стандартным энтальпиям образования, геометриям, первым потенциалам ионизации и дипольным моментам тестового набора молекул.

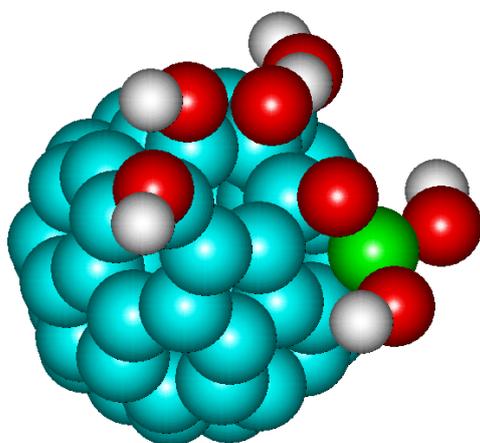
Расчет молекул проводился в программе HyperChem 7. Результат расчетов представлен на рисунках 4.18–4.30.

Условные обозначения атомов:



Были рассчитаны энергии связей для производных железотетрафуллеренола. Энергия полученных молекул сравнивалась с энергией образующих молекул  $C_{60}(OH)_4$  и  $Fe(OH)_3$ , равной 441,48 эВ.

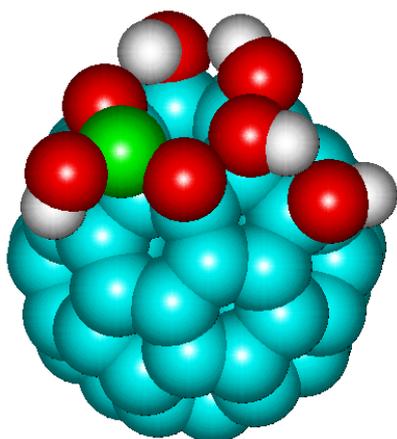
Результаты расчетов представлены на рисунках 4.19 – 4.23.



Энергия связи -467,7эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -93,54 эВ

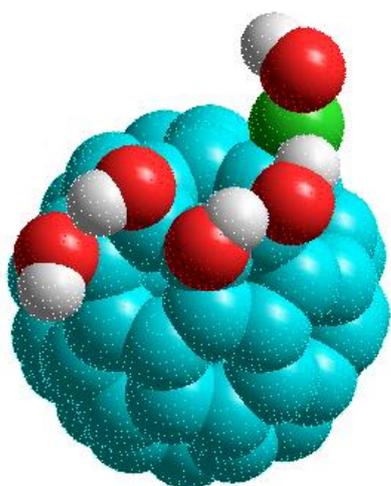
Рисунок 4.19 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_4OFe(OH)_2$



Энергия связи -463,65 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -92,73 эВ

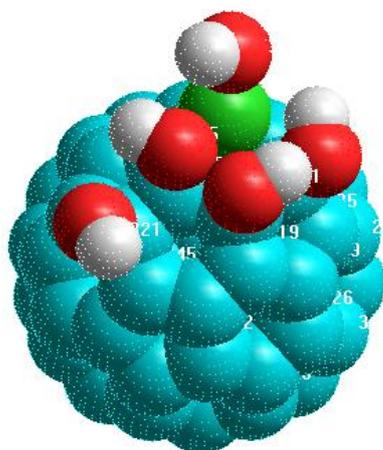
Рисунок 4.20 – Схематическое изображение молекулы C<sub>60</sub>(OH)<sub>4</sub>OOFe(OH)



Энергия связи -451,25 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -90,25 эВ

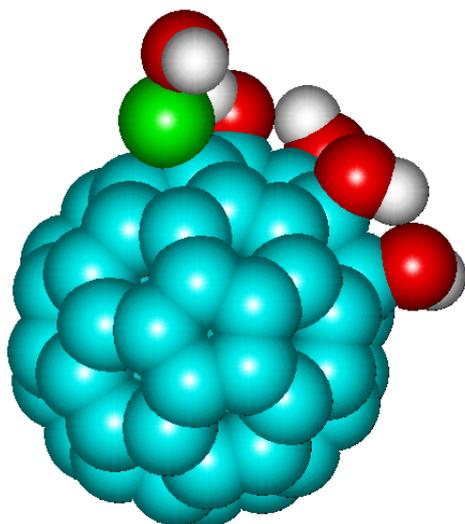
Рисунок 4.21 – Схематическое изображение молекулы C<sub>60</sub>(OH)<sub>4</sub>Fe(OH) (Fe связано с двумя атомами С)



Энергия связи -454,21 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -90,84 эВ

Рисунок 4.22 – Схематическое изображение молекулы C<sub>60</sub>(OH)<sub>4</sub>Fe(OH) (Fe связано с одним атомом С посредством двойной связи)



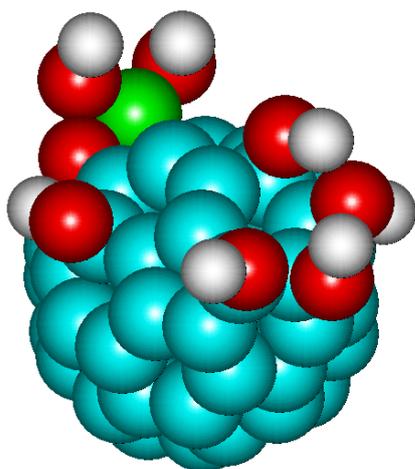
Энергия связи -451,49 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1  
функциональную группу -90,30 эВ

Рисунок 4.23 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_4Fe(OH)$

Существование молекул железотетрафуллеренолов, представленных на рисунках 4.19–4.23, является выгодным с точки зрения энергии связи. К наибольшему энергетическому выигрышу системы приводит образование молекулы  $C_{60}(OH)_4OFe(OH)_2$ , в которой железо связано с молекулой фуллерена через атом кислорода.

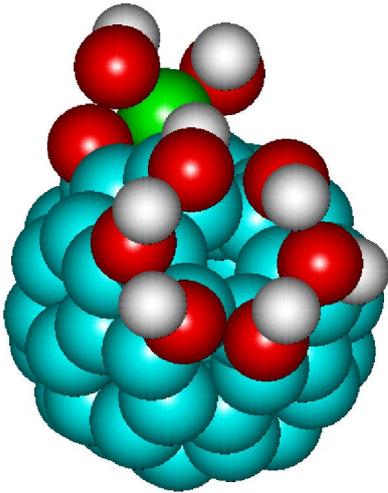
Аналогично были рассчитаны энергии связей для железогексафуллеренолов. Результаты расчетов представлены на рисунках 4.24–4.28.



Энергия связи -472,68 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1  
функциональную группу -67,5 эВ

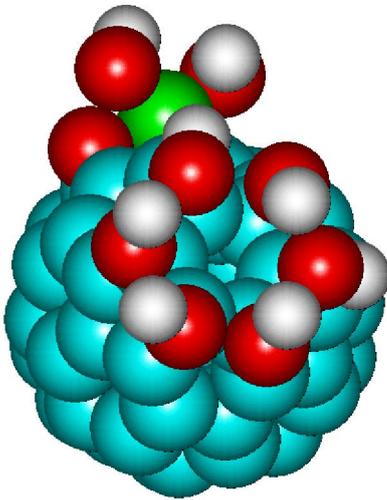
Рисунок 4.24 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_6OFe(OH)_3$



Энергия связи -480,61 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1  
функциональную группу -68,66 эВ

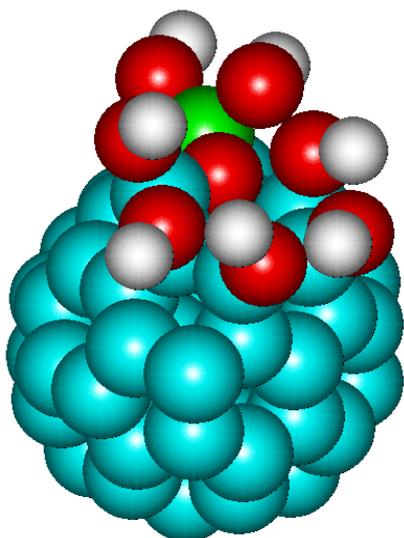
Рисунок 4.25 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_6OFe(OH)_2$



Энергия связи -472,55 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1  
функциональную группу -67,51 эВ

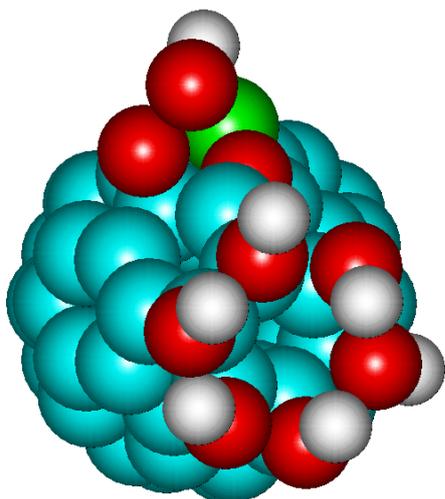
Рисунок 4.26 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_6Fe(OH)_3$



Энергия связи -467,7 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -66,81 эВ

Рисунок 4.27 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_6OFeOH$



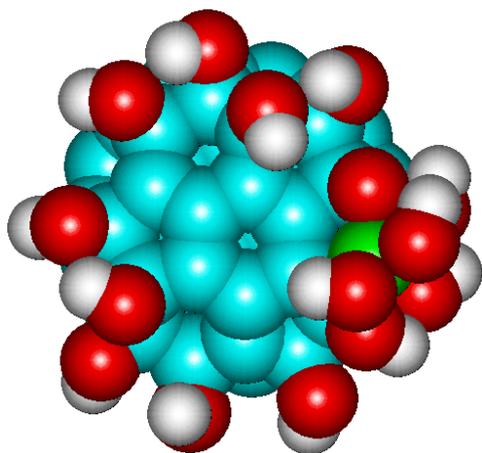
Энергия связи -475,34 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -67,91 эВ

Рисунок 4.28 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_6OFeOH$

Наиболее энергетически выгодной структурой среди молекул железо-гексафуллеренола обладает молекула  $C_{60}(OH)_6OFe(OH)$  с энергией связи -480,61 эВ.

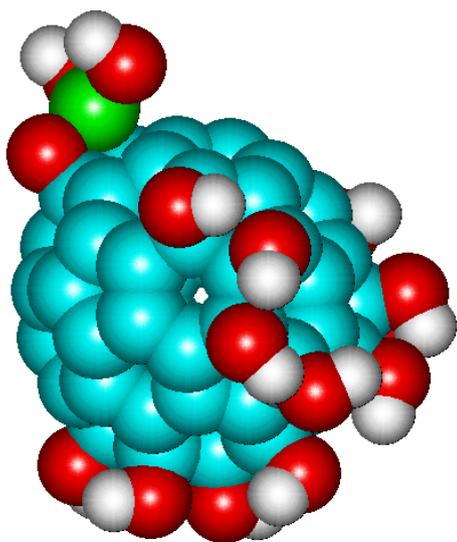
Аналогично были рассчитаны энергии связей для молекул железосодержащих производных додекафуллеренолов и бидодекафуллеренолов, результаты расчетов представлены на рисунках 4.28–4.30.



Энергия связи -524,3 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -40,33 эВ

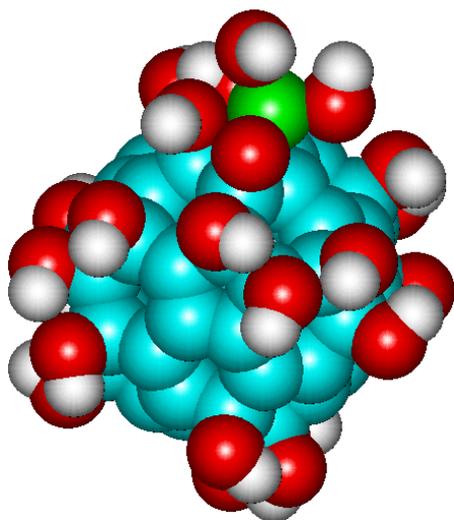
Рисунок 4.29 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_{12}OFe(OH)_2$  ( $Fe(OH)_2^+$  присоединяется к молекуле фуллеренола между рядами четверок ОН-групп)



Энергия связи -520,5 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -40,04 эВ

Рисунок 4.30 – Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_{12}OFe(OH)_2$  ( $Fe(OH)_2$  присоединяется к молекуле фуллеренола в орто- положении по отношению к ОН-группам)



Энергия связи -612,41 эВ

Энергия связи, приходящаяся на 1 функциональную группу -24,5 эВ

Рисунок 4.30 –Схематическое изображение молекулы  $C_{60}(OH)_{24}OFe(OH)_2$

С целью проверки правильности расчетов молекул проводятся сравнения теоретически рассчитанных и экспериментально полученных ИК-спектров.

На рисунках 4.31–4.34 тонкими серыми линиями представлены ИК-спектры, полученные экспериментально на установке Vertex 70, черными линиями - ИК-спектры, рассчитанные в программе HyperChem 7.

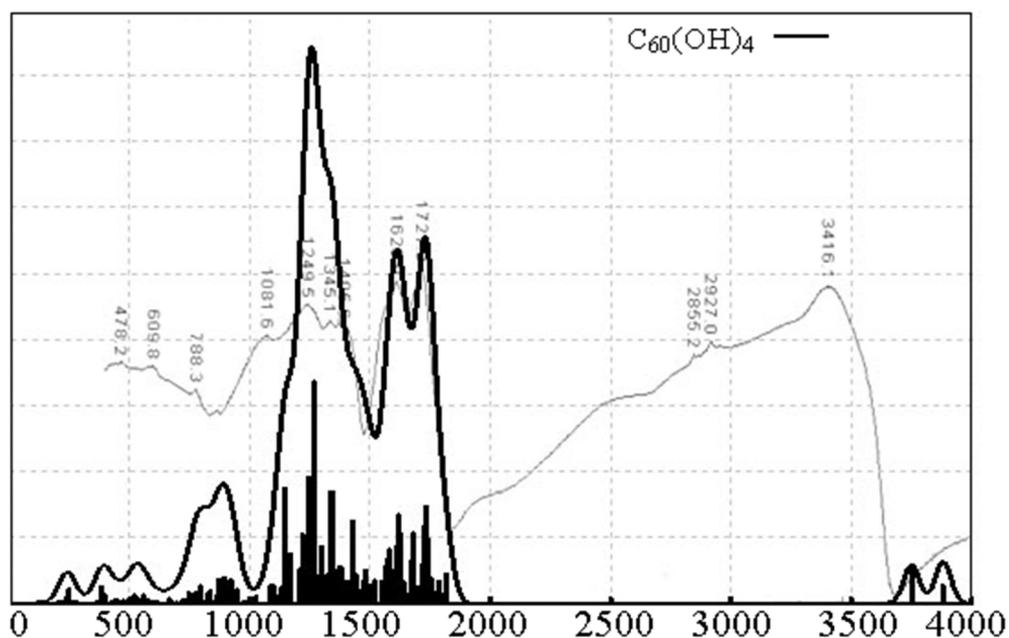


Рисунок 4.31 – ИК-спектры экзоэдральных фуллеренолов  $C_{60}(OH)_4$

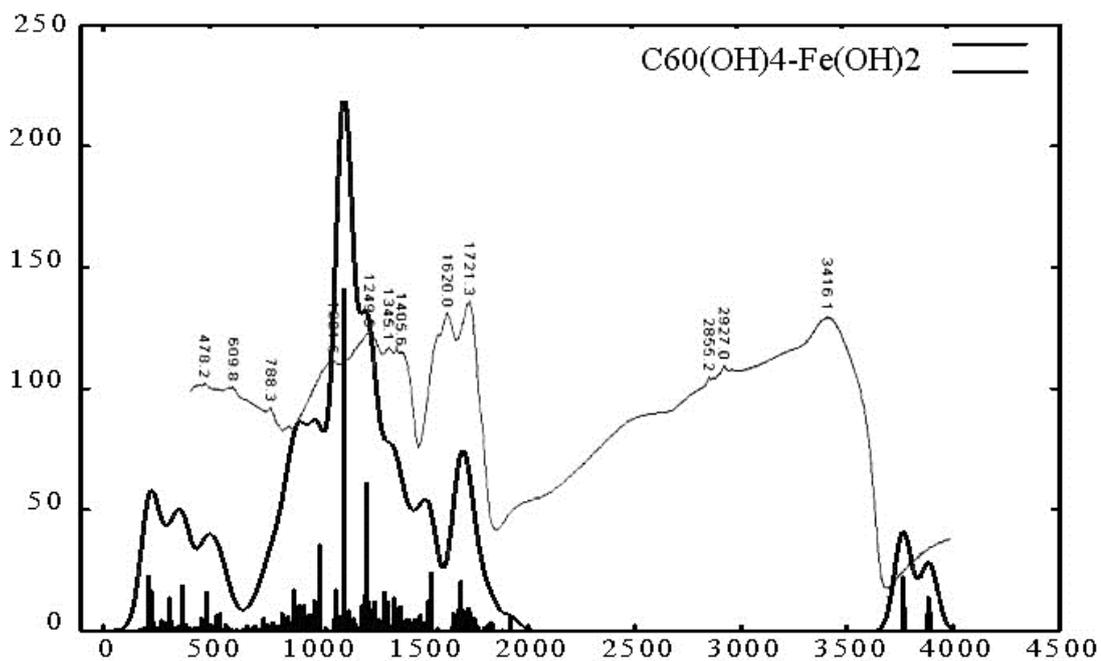


Рисунок 4.32 – ИК-спектры железо-фуллеренола  $C_{60}(OH)_4Fe(OH)_2$

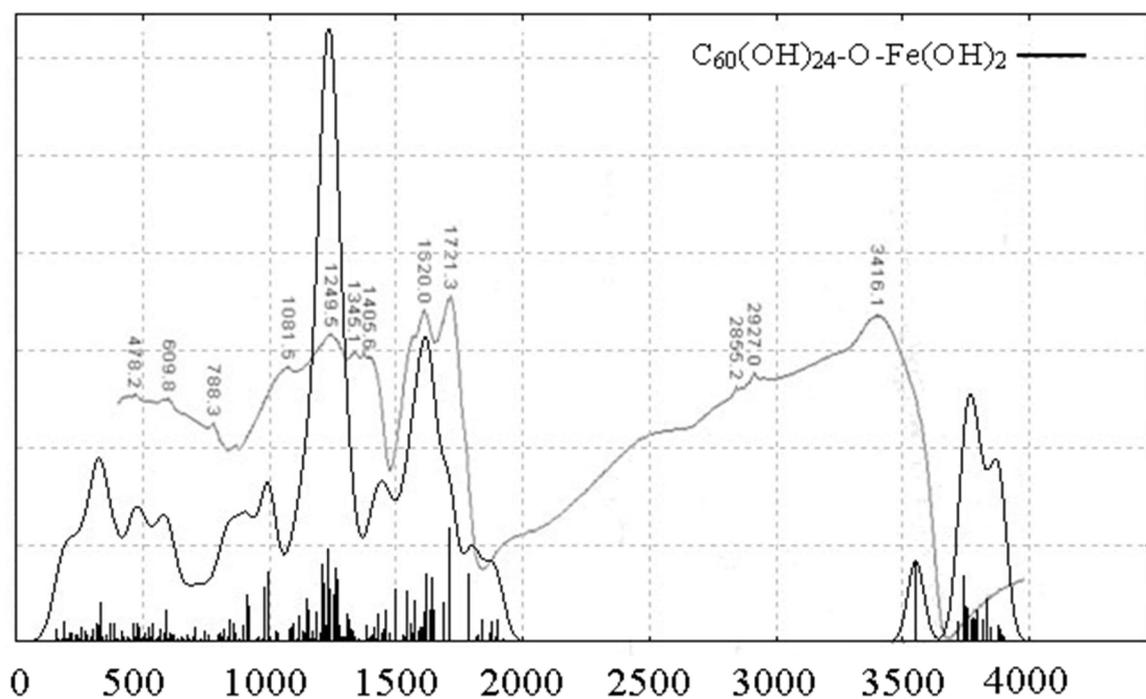


Рисунок 4.33 – ИК-спектры экзоэдральных железо-фуллеренолов  $C_{60}(OH)_{24}OFe(OH)_2$

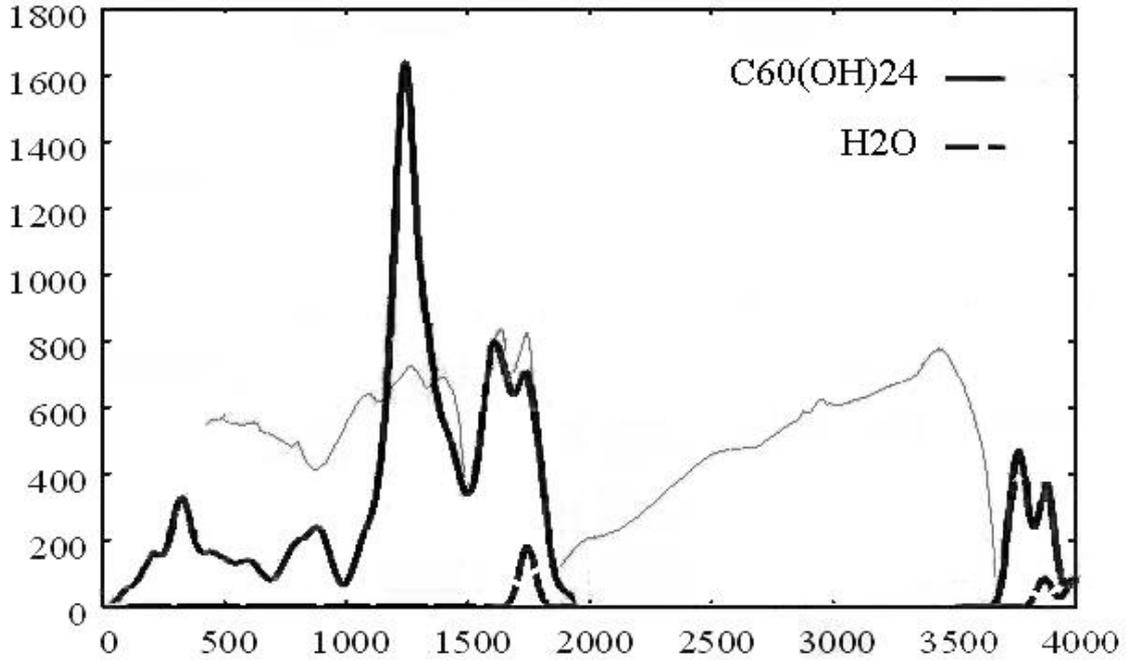


Рисунок 4.34 – ИК-спектр фуллеренола  $C_{60}(OH)_{24}$

В таблице 4.3 сравниваются наиболее интенсивные пики, присутствующие в спектрах полигидроксилированного фуллерена  $C_{60}$  и смеси железосодержащих полигидроксилированных фуллеренов. Положение пиков, наблюдаемых в эксперименте, совпадет с положением пиков, полученным расчетным путем в пределах ошибки 1–10 %.

Таблица 4.3 – Сравнительная таблица спектральных пиков рассчитанных молекул и пиков, полученных экспериментально

Экспериментальный спектр $C_{60}(OH)_x$	Экспериментальный спектр $FeC_{60/70}(OH)_x$	Рассчитанные спектры			
		$C_{60}(OH)_4$	$C_{60}(OH)_4-O-Fe(OH)_2$	$C_{60}(OH)_{24}$	$C_{60}(OH)_{24}-O-Fe(OH)_2$
3380	3416	3751	3764	3744	3742
1715	1721	1734	1683	1686	1711
1633	1620	1619	1543	1605	1617
1385	1406	1428	1371	1424	1455
1341	1345	1343	1324	1335	1427
-	1250	1268	1238	1228	1227
1067	1082	1087	1134	1065	997
809	789	795	900	904	845

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что изолированные молекулы фуллеренолов с железом с числом ОН-групп от 4 до 24 являются энергетически выгодными; теоретически рассчитанные ИК спектры фуллеренолов и железосодержащих фуллеренолов показали качественное согласие с данными, полученными в эксперименте.

## Выводы к главе 4

Предложен подход к получению фуллеренолов, основанный на использовании в качестве исходного материала не отдельно взятых фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а фуллеренсодержащего углеродного конденсата. Подход позволяет избежать традиционной экстракции фуллеренов органическими растворителями, что делает предложенный способ получения фуллеренолов экономичным и безопасным для окружающей среды. Полученные продукты не содержат следов токсичных растворителей, что особенно важно для медицинских применений.

Гидролиз поли(гидроксинитро)фуллереновых производных, получаемых в процессе синтеза в данной работе осуществляется в воде без дополнительного введения более сильных нуклеофилов и катализаторов.

Проведено разделение полученных фуллеренолов на фракции, обогащенные енольной и кетонной формой.

Показано, что при использовании в качестве исходного продукта фуллеренсодержащего углеродного конденсата, модифицированного железом, могут быть получены водорастворимые железосодержащие фуллеренолы.

Наиболее точными полуэмпирическими методами получены структурные формулы энергетически выгодных изомеров молекул фуллеренолов с железом. Выполненные квантово-химические расчеты молекул показали качественное согласие с экспериментальными данными.

## Глава 5 Исследование противоопухолевой и антиметастатической активности фуллеренолов

Проведено исследование противоопухолевой и антиметастатической активности фуллеренола на мышах, пораженных карциномой Эрлиха (КЭ – видоспецифичная злокачественная опухоль кожи мышей, проявляющая все типовые свойства: инвазивный рост, изъязвление, метастазирование и др.) на базе КрасГМУ на кафедре нормальной физиологии совместно с кафедрой фармакологии. Трансплантацию солидной опухоли – аденокарциномы Эрлиха – перевивали подкожно асцитической жидкостью, взятой от больных мышей. Исследования проводились на образце  $C_{60}(OH)_{18-24}$ , полученном как описано в п. 2.4, а также на образцах f1 и f2, полученных хроматографическим разделением смеси железосодержащих фуллеренолов среднего состава  $FeC_{60/70}(OH)_{40}$ , как описано в п. 4.8. Содержание железа в образцах f1 и f2 составило 1,6 масс. % и 0,8 масс. %, соответственно.

С целью изучения антибластомного эффекта было использовано 50 белых мышей, которым подкожно перевивалась карцинома Эрлиха. Спустя 28 суток, когда у всех животных появились признаки опухолевой инвазии, в течение трех недель подкожно трехкратно им вводился растворенный в дистиллированной воде фуллеренол в различной концентрации. Все животные были разделены на семь групп – одна контрольная и шесть опытных.

Антиметастатический эффект оценивали по следующим показателям: процент животных с метастазами, среднее число поверхностных метастазов на одно животное, степень метастатического поражения органов в зависимости от количества и размера метастазов. Результаты исследований сведены в таблицу 5.1.[130]

Таблица 5.1 – Экспериментальное исследование на модели карциномы Эрлиха [130]

Экспериментальные группы	Схема введения препаратов	Сроки появления метастазов.
Интактный контроль	Препараты не вводили, опухолевые клетки перевивали	36е сутки
I группа	Опухолевые клетки перевивали подкожно + трехкратное введение подкожное 1% раствора f1	40е сутки
II группа	Опухолевые клетки перевивали подкожно + трехкратное введение подкожное 0,5% раствора f1	38е сутки
III группа	Опухолевые клетки перевивали подкожно + трехкратное введение подкожное 0,25% раствора f1	37 – 38е сутки
IV группа	Опухолевые клетки перевивали подкожно + трехкратное введение подкожное 1% раствора f2	Метастазы у одной мыши на 42е сутки и на 14е сутки после первичного введения.
V группа	Опухолевые клетки перевивали подкожно + трехкратное введение подкожное 0,5% раствора f2	42 – 45е сутки
VI группа	Опухолевые клетки перевивали подкожно + трехкратное введение подкожное 0,25% раствора f2	42 – 45е сутки
VII группа	Опухолевые клетки перевивали подкожно + трехкратное подкожное введение 1% раствора фуллеренола C <sub>60</sub> (OH) <sub>18-24</sub> (без железа)	39 – 40е сутки

Как показали проведенные исследования, у мышей с аденокарциномой Эрлиха применение Fe-содержащих водорастворимых фуллеренолов разных концентраций не стимулирует развитие опухолевого процесса во всех исследуемых группах. Более того, при использовании 1% раствора Fe-содержащего фуллеренола f2 отмечено достоверное ( $p < 0,001$ ) ингибирующее влияние на рост первичной опухоли: у животных этой группы масса опухоли уменьшилась в 1,3 раза по сравнению с контролем. При использовании водорастворимого Fe-содержащего фуллеренола f1 и фуллеренола C<sub>60</sub>(OH)<sub>18-24</sub>, не

содержащего железа, достоверного влияния изучаемых препаратов на процесс роста и метастазирования аденокарциномы Эрлиха не обнаружено. Обращает на себя внимание тот факт, что при введении 1%-го раствора препарата f2 с высокой степенью достоверности отличались от контроля показатели процесса диссеминации опухоли: частота метастазирования составила 12,5% ( $p < 0,001$ ) против 100% в контроле.

Таким образом, наибольший интерес с точки зрения дальнейшего исследования ингибирующего действия на рост опухоли представляют водорастворимые фуллеренолы  $C_{60/70}(OH)_x$  ( $x > 18$ ), содержащие в своем составе железо.

## Выводы к главе 5

Полученные в работе фуллеренолы проявляют противоопухолевую и антиметастатическую активность, для фуллеренола содержащего максимальное количество железа (1,6 %) отмечено достоверное ( $p < 0,001$ ) ингибирующее влияние на рост первичной опухоли. Таким образом, наибольший интерес с точки зрения дальнейшего исследования ингибирующего действия на рост опухоли представляют водорастворимые фуллеренолы  $C_{60/70}(OH)_x$  ( $>18$ ), содержащие в своем составе железо.

## Заключение

К основным результатам настоящей диссертации можно отнести следующее:

1. Впервые рассмотрены процессы термического взаимодействия в воздушной среде порошковых смесей фуллеренсодержащих углеродных конденсатов с обладающим летучестью металлоорганическим комплексом железа - трис-ацетилацетонатом железа.
2. Показано, что в термическом процессе осуществляется окисление и газификация высокодисперсного углерода, составляющего основную массу фуллеренсодержащего углеродного конденсата, с сохранением фазы фуллеренов.
3. Разработана новая методика получения порошков фуллеренолов непосредственно из фуллеренсодержащего углеродного конденсата с использованием термоокисления аморфного углерода в реакциях с трис-ацетилацетонатом железа.
4. Предложена и апробирована методика синтеза водорастворимых порошков железосодержащих фуллеренолов.

В заключение хочу поблагодарить своего научного руководителя профессора Чурилова Григория Николаевича за постоянную поддержку и внимание. Выражаю признательность кандидату хим. наук Исаковой Виктории Гавриловне за пристальное внимание к работе, помощь в постановке задачи и полезные обсуждения полученных результатов, Баюкову Олегу Артемьевичу – за помощь в получении и интерпретации результатов исследования синтезированных продуктов методом мёссбаэровской спектроскопии, Петраковской Элеоноре Анатольевне – за помощь в получении и интерпретации результатов исследования синтезированных продуктов методом электронного парамагнитного резонанса. Я признательна всем сотрудникам лаборатории АМИВ за внимание и дружескую поддержку при выполнении работы.

## Список условных обозначений

Ф-УК – углеродный конденсат, полученный распылением в плазме графитовых стержней

Fe/Ф-УК – углеродный конденсат, полученный распылением в плазме графитовых стержней с порошком железа

фуллеренол-II – фуллеренол, синтезированный гидроксированием фуллеренов в продуктах термической реакции Ф-УК с трис-ацетилацетонатом железа после их промывания разбавленной хлороводородной кислотой, затем водой.

фуллеренол-III – фуллеренол, синтезированный гидроксированием фуллеренов в продуктах термической реакции Fe/Ф-УК с трис-ацетилацетонатом железа после их промывания разбавленной хлороводородной кислотой, затем водой.

фуллеренол-IIIa – фракция, выделенная с наиболее высоким выходом из образца фуллеренол-III методом колоночной хроматографии, элюент смесь вода:ацетон (1:1).

C<sub>60</sub>-1 – фуллерен, выделен колоночной хроматографией из фуллереновой смеси, экстрагированной бензолом из Ф-УК.

C<sub>60</sub>-2 – фуллерен, выделен колоночной хроматографией из фуллереновой смеси, экстрагированной бензолом из Fe/Ф-УК.

C<sub>60</sub>(OH)<sub>x</sub>-1 – фуллеренол, полученный гидроксированием порошка фуллерена C<sub>60</sub>-1.

C<sub>60</sub>(OH)<sub>x</sub>-2 – фуллеренол полученный гидроксированием порошка фуллерена C<sub>60</sub>-2.

3C<sub>60</sub>/2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – порошковый продукт термической реакции смеси фуллерена C<sub>60</sub> и трис-ацетилацетоната железа с молярным отношением исходных реагентов C<sub>60</sub>:Fe(асас)<sub>3</sub>=1:2 при температуре 200-250°C.

$3C_{60}/Fe_3O_4$  – порошковый продукт термической реакции смеси фуллерена  $C_{60}$  и трис-ацетилацетоната железа с молярным отношением  $C_{60}:Fe(acac)_3=1:1$  при температуре 200-220°C.

$6C_{60}/Fe_3O_4$  – порошковый продукт термической реакции смеси фуллерена  $C_{60}$  и трис-ацетилацетоната железа с молярным отношением  $C_{60}:Fe(acac)_3=2:1$  при температуре 200-220°C.

Ф/М-1 – твердый остаток после обработки порошка  $3C_{60}/2Fe_3O_4$  разбавленной хлороводородной кислотой при кипячении и последующим промыванием водой.

Ф/М-2 – твердый остаток после обработки порошка  $3C_{60}/Fe_3O_4$  разбавленной хлороводородной кислотой при кипячении и последующим промыванием водой.

Ф/М-3 – твердый остаток после обработки порошка  $6C_{60}/Fe_3O_4$  разбавленной хлороводородной кислотой при кипячении и последующим промыванием водой.

Ф/М-1н – нерастворимая в бензоле часть порошка Ф/М-1.

Ф/М-2н – нерастворимая в бензоле часть порошка Ф/М-2.

Ф/М-2р – растворимая в бензоле часть порошка Ф/М-2.

## Список литературы

1. Пухова, Я. И. Исследование биологической активности водорастворимых комплексов фуллеренов / Пухова Я. И., Чурилов Г. Н., Исакова В. Г. и др. // Доклады АН. – 1997. – Т.355, № 2. – С. 269-272
2. Семенов, К. Н. Синтез и идентификация смешанного фуллеренола, полученного методом прямого одностадийного окисления фуллереновой сажи/ К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, В. А. Кескинов и др. // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 6. – С.1108-1115.
3. Бочвар, Д. А., Электронная структура молекул C70 и C60 / Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – № 3. – С. 610.
4. Kroto, H. W. C60: Buckminsterfullerene / Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et. al. // Nature. – 1985. – V. 318, № 6042. – P. 162- 163.
5. Kratschmer, W. Solid C60: a new form of carbon/ W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // Nature. – 1990. – V.347. – № 6291. – P. 354-358.
6. Сидоров, Л. Н. Фуллерены / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская и др. – М.: Издательство «Экзамен». – 2004. – 688 с.
7. Churilov, G. N. Fullerenes and other structures of carbon plasma jet under helium flow / G. N. Churilov, L. A. Soloviev, Ya. N. Churilova et al. // Carbon. – 1999. – V.37, № 3. – С.427-431.
8. Чурилов, Г. Н. Плазменный синтез фуллеренов (обзор)/ Г.Н. Чурилов // ПТЭ. – 2000. – № 1. – С.1-10.
9. Scott, L. T. A Rational Chemical Synthesis of C60 / L. T. Scott, M. M.Boorum,; B. J. McMahon et al. // Science. – 2002. – V. 295. – P. 1500-1503
10. Scott, L. T. Methods for the Chemical Synthesis of Fullerenes // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V. 43. – P. 4994-5007.
11. Лаухина, Е. Э. Экстракция фуллерена C60 из фуллеренсодержащих углеродных саж/ Е. Э. Лаухина, В. П. Бубнов / Изв. АН, сер. Химическая. – 1995. – № 7. – С.1223-1225.

12. Патент № 2124473 «Способ извлечения фуллеренов» Москалев П.Н.; Грушко Ю.С.; Седов В.П. Россия, 1999.
13. Патент США N 5227038 «Electric arc process for making fullerenes» R. E. Smalley, R. E. Haufler, 1993.
14. Diederich, F. The Higher Fullerenes: Isolation and Characterization of C<sub>76</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>94</sub>, and C<sub>70</sub>O, an Oxide of D<sub>5h</sub>-C<sub>70</sub> / F. Diederich, R. Ettl, y. Rubin, et al // Science. – 1991. – V. 252, № 5005. – P. 548-51.
15. Scrivens, W. A. Preparative Benchtop Enrichment of C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, and the Higher Fullerene Allotropes Using a Brominated Polystyrene Stationary Phase // W. A. Scrivens, A. M. Rawlett, and J. M. Tour // J. Org. Chem. – 1997. – V. 62, N.8. – P. 2310-2311.
16. Korobov, M. V. Calorimetric studies of solvates of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> with aromatic solvents / M. V. Korobov, A. L. Mirakyan, N. V. Avramenko et al. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103, N 8. – P. 1339-1346.
17. Ying, Q. Solution behavior of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) in benzene / Q. Ying, J. Marecek, B. Chu // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 101. – № 4. – P. 2665–2672.
18. Talyzin, A. V. C<sub>70</sub> in benzene, hexane, and toluene solutions / A.V. Talyzin, I. Engstrom // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102, № 34. – P. 6477-6481.
19. Мчедлов-Петросян, Н. О. Растворы фуллерена C<sub>60</sub>: коллоидный аспект // Химия, физика и технология поверхности. 2010. – Т. 1, № 1. – С. 19-37.
20. Andrievsky, G. Is the C<sub>60</sub> Fullerene Molecule Toxic?!/ G. Andrievsky, V. Klochkov, L. Derevyanchenko // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2005. – V. 13, № 4. – P. 363-376.
21. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки // УФН 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945-972.
22. Лобач, А. С. Сравнительное изучение различных способов очистки одностенных углеродных нанотрубок / А. С. Лобач, Н. Г. Спицина, С. В. Терехов, Е. Д. Образцова // ФТТ. – 2002. – Т.44, №3. – С. 457-459.

23. Djordjević, V. Methods of purification and characterization of carbon nanotubes / V. Djordjević, J. Djustebek, J. Cvetićanin, S. Velićković // Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials. – 2006. – V. 8, № 4. – P. 1631-1634.
24. Дикий, В. В. Термодинамические свойства фуллеренов C60 и C70 / Дикий В.В., Кабо Г.Я // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 2 – С. 107 – 117.
25. Чурилов, Г. Н. Фуллерены. Синтез и теория образования/ Г. Н. Чурилов, Н. В. Булина, А. С. Федоров // Новосибирск, издательство Сибирского Отделения Российской Академии Наук. – 2007. – 230 с.
26. Li, J. C60 fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides / J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – P. 1784-1785.
27. Gallagher, P.K. Some applications of thermal analysis to fullerenes/ P.K. Gallagher, Z. Zhong //J. Thermal Analysis. – 1992. – V. 38, № 10. – P. 2247-2255
28. Исакова, В. Г. Термоокисление продуктов детонации взрывчатых веществ, инициируемое ацетилацетонатами металлов / В. Г. Исакова, В. П. Исаков // ФТТ. – 2004. – Т.46, № 4. – С. 607-609.
29. Isakova, V. G. The research of powder fullerene and ultra-dispersed diamond composites with metal and oxide nano-particles / V. G. Isakova, E. A. Petrakovskaya, V. P. Isakov et al.// The Physics of Metals and Metallography. – 2006. – V. 102, № 1. – P. 51-60.
30. Burley, G. A Light-Harvesting Fluorinated Fullerene Donor-Acceptor Ensemble: Long-Lived Charge Separation / G. Burley, A. Avent, O. Boltalina et al. // Chem. Commun.– 2003. – P. 148-149.
31. Foote, C. S. Photophysical and photochemical properties of fullerenes / C. S. Foote // Topics in Current Chemistry. – 1994. – V. 169. – P. 347-363.
32. Lee, J. Application of fullerene-added nano-oil for lubrication enhancement in friction surfaces / J. Lee, S. Cho, Y. Hwang et al.// Tribology International. – 2009. – V. 42. – P. 440-447.

33. Rapoport, L Mechanism of friction of fullerenes. / L. Rapoport, V. Leshchinsky, M. Lvovsky et al // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2002. – V. 54, № 4. – P. 171-176
34. Гинсбург, Б. М. Влияние фуллерена C<sub>60</sub>, фуллереновых саж и других углеродных материалов на граничное трение скольжения металлов / Б. М. Гинсбург, М. В. Байдакова, О. Ф. Точильников, А. А. Шепелевский // *ЖТФ*. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 87-97.
35. Erdemir, A. Friction and wear properties of smooth diamond films grown in fullerene + argon plasmas / A. Erdemir, C. Bindal, G.R. Fenske et al.// *Diamond and Related Materials*. – 1996. – V. 5, № 9. – P. 923-931.
36. Gruen, D. M. Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions / D. M. Gruen, Sh. Liu, A. R. Krauss, X. Pan // *Applied Physics Letters*. – 1994.– V. 64, № 12. – P. 1502- 1504.
37. ПАТЕНТ США N US5620512 A «Diamond film growth from fullerene precursors» D. M. Gruen, Sh. Liu, A. R. Krauss, X. Pan, 1997.
38. Park, S. Local reactivity of fullerenes and nano-device applications / S. Park, D. Srivastava, K. Cho // *Nanotechnology* –2001 – V. 12 – P. 245-249.
39. Cha, M. Enhanced nonlinear absorption and optical limiting in semiconducting polymer methanofullerene charge transfer films / M. Cha, N. S. Sariciftei, A. J. Heeger et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V.67 – P. 3850-3852.
40. Jinno, K. Buckminsterfullerene as a stationary phase in liquid chromatography / K. Jinno, K. Fukuoka, J. C. Fetzer, W. R. Biggs // *J. Microcol.* – 1993. – P.517-523.
41. Bakry, R. Medicinal applications of fullerenes / R. Bakry, R. M. Vallant., M. Najam-ul-Haq, M. Rainer // *International Journal of Nanomedicine*. – 2007. – V.2. – N.4. – P. 639–649.
42. Gharbi, N. [60]Fullerene is a Powerful Antioxidant in Vivo with No Acute or Subacute Toxicity / N. Gharbi , M. Pressac , M. Hadchouel et al. // *Nano Letters*. – 2005. – V.5, № 12. – P. 2578-2585.

43. Baati T. The prolongation of the lifespan of rats by repeated oral administration of [60]fullerene /T. Baati, F. Bourasset, N. Gharbi et al. // *Biomaterials*. – 2012. – V. 33, № 19. – P. 4936-4946.
44. Muñoz, A. Synthesis of giant globular multivalent glycofullerenes as potent inhibitors in a model of Ebola virus infection / A. Muñoz, D. Sigwalt, B. M. Illescas et al. // *Nature Chemistry*. – 2016. – V. 8, № 1. – P. 50- 57.
45. Yang, X. L. Antioxidative fullerol promotes osteogenesis of human adipose-derived stem cells/ X. L. Yang, C. J. Li, Y. P. Wan et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2014. – V. 9, №. 1. – P. 4023-4031.
46. Guo, X. Application of polyhydroxylated fullerene derivatives in hemoglobin biosensors with enhanced antioxidant capacity / X. Guo, S. Yang, R. Cui et al., // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – V. 20, № 1. –P. 44-47.
47. Djordjevic, A. Review of Synthesis and Antioxidant Potential of Fullerenol Nanoparticles / A. Djordjevic, B. Srdjenovic, M. Seke, D. Petrovic, R.Injac, J. Mrdjanovic // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – 15 p.
48. Petrovic, D. Applications of Anti/Prooxidant Fullerenes in Nanomedicine along with Fullerenes Influence on the Immune System / D. Petrovic, M. Seke, B. Srdjenovic, A. Djordjevic // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – 11 p.
49. Krusic, P. J. Radical Reactions of C<sub>60</sub> / P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer et al. // *Science*. 1991. – V. 254, №. 5035. – P. 1183-1185.
50. Пиотровский, Л. Б. Фуллерены в биологии / Л. Б. Пиотровский, О.И. Киселев // СПб.: ООО «Издательство «Росток» . – 2006. – 336 с.
51. Friedman, S. H. Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification / S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R.P. Sijbesma et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, № 15 . – P. 6506-6509
52. Hirsch, A. The chemistry of fullerenes: an overview / A. Hirsch // *Angewandte Chemie International Edition*.– 1993. – V. 32, № 8. – P. 1138-1141.

53. Diederich, F. Covalent Fullerene Chemistry / F. Diederich, C. Thilgen // Science. – 1996. – V. 271, № 5247. – P. 317-324.
54. Guldi, D. M. Excited-State Properties of C<sub>60</sub> Fullerene Derivatives / D. M. Guldi, M. Prato // Acc. Chem. Res. – 2000. – V. 33, № 10. – P. 695-703.
55. Orfanopoulos, M. Chemical evidence of singlet oxygen production from C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in aqueous and other polar media / M. Orfanopoulos, S. Kambourakis//Tetrahedron Letters 1995. – V. 36, № 3. –P. 435-438.
56. Sayes, C. M. The Differential Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerenes / C. M. Sayes, J. D. Fortner, W. Guo, D. Lyon et al. // Nano Letters. – 2004. – V. 4, № 10. – P. 1881- 1887.
57. Kokubo, K. Facile Synthesis of Highly Water-Soluble Fullerenes More Than Half-Covered by Hydroxyl Groups / K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki et al. // ACS Nano. – 2008. – V. 2. – P. 327-333.
58. Chiang, L. Y. Versatile nitronium chemistry for C<sub>60</sub> fullerene functionization / L. Y. Chiang, R. B. Upasani, J. W. Seirczewski // J. W. J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 10154-10157.
59. Chiang, L. Y. Synthesis of Fulleroles from an Aqueous Acid Method / L. Y. Chiang, J. W. Swirczewski , S. Hsu // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1992. – V. 270. – P. 247. – 285.
60. Chiang, L. Y. Multi-hydroxy additions onto C<sub>60</sub> fullerene molecules / L. Y. Chiang, J. W. Seirczewski, C. S. Hsu et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun.– 1992. – P. 1791-1793
61. Sun, D. Y. Convenient Preparation and Properties of C<sub>60</sub>(OH)<sub>x</sub> / D. Y. Sun, Z. Y. Liu, X. H. Guo et al. // Chem. J. Chin. Univ. – 1996. – V. 17, № 1. – P. 17-19.
62. Husebo, L. O. Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions / L.O. Husebo, B. Sitharaman, K. Furukawa, T. Kato, L. J. Wilson // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V.126, N.38. – P. 12055-12064.

63. Zhang J.-M. Efficient and Convenient Preparation of Water-Soluble Fullerenol / J.-M. Zhang, W. Yang, H. Ping, S.-Z. Zhu // Chinese Journal of Chemistry. – 2004. – V. 22. – P. 1008-1011.
64. Bogdanovi, G. Modulating activity of fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>22</sub> on doxorubicin-induced cytotoxicity / G. Bogdanovi, V. Koji, A. Pordevi, et al. // Balti – 2004.
65. Chiang, L. Y. Efficient one-flask synthesis of water-soluble [60]fullerenols / L. Y. Chiang, J. B. Bhonsle, L. Wang S. P. et al. // Tetrahedron. – 1996. – V. 52. – P. 4963-4972.
66. Anantharaj, V. Synthesis and characterization of nitrated [60]fullerene derivatives / V. Anantharaj, J. Bhonsle, T. Canteenwala, L. Y. Chiang // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1999. – V. 1. – P. 31–36.
67. Chiang, L. Y. Evidence of Hemiketals Incorporated in the Structure of Fullerols Derived from Aqueous Acid Chemistry / L. Y. Chiang, R. B. Upasani, J. W. Swirczewski, S. Soled // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115 – P. 5453-5457.
68. Chiang, L. Y. Efficient Synthesis of Polyhydroxylated Fullerene Derivatives via Hydrolysis of Polycyclosulfated Precursors/ L. Y. Chiang, L.-Y. Wang, J. W. Swirczewski et al. // J. Org. Chem. – 1994. – V. 59. – P. 3960-3968.
69. Zhang, P. Effective Mechanochemical Synthesis of [60]Fullerols / P. Zhang, H. Pan, D. Liu et al.// Synthetic Communications. – 2003. – V. 33, № 14. – P. 2469-2474.
70. Wang, S. Novel and Efficient Synthesis of Water-Soluble [60]Fullerenol by Solvent-Free Reaction / S. Wang, P. He, J.-M.Zhang, H. Jiang, S.-Z. Zhu // Synthetic Communications. – 2005. – V.35. – P. 1803-1808.
71. Yin, J.-J. The scavenging of reactive oxygen species and the potential for cell protection by functionalized fullerene materials/ J.-J. Yin, F. Lao, P. P. Fu et al. // Biomaterials. – 2009. – V. 30, № 4. – P.611-621.
72. Djordjevic, A. Antioxidant properties and hypothetic radical mechanism of fullerenol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>/ A. Djordjevic, J. M. Canadanovic-Brunet, M. Vojinovic-

- Miloradov, G. Bogdanovic // Oxidation Communications. – 2004. – V. 27, № 4. – P. 806-812.
73. Kato, S. Highly hydroxylated or  $\gamma$ -cyclodextrin-bicapped water-soluble derivative of fullerene: the antioxidant ability assessed by electron spin resonance method and  $\beta$ -carotene bleaching assay - S. Kato, H. Aoshima, Y. Saitoh, N. Miwa // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. – 2009. – V. 19. – № 18. – P. 5293-5296.
74. Huang, H.-M. Blockage of amyloid beta peptide-induced cytosolic free calcium by fullerenol-1, carboxylate C60 in PC12 cells/ H.-M. Huang, H.-C. Ou, S.-J. Hsieh, and L.-Y. Chiang // Life Sciences. – 2000. – V. 66, № 16. – P. 1525-1533.
75. Srdjenovic, B. Size distribution of fullerenol nanoparticles in cell culture medium and their influence on antioxidative enzymes in Chinese hamster ovary cells/ B. Srdjenovic, M. Slavić, K. Stankov et al. // Hemijska Industrija. – 2015. – V. 69, № 4. – P. 425-431.
76. Ye, S. Polyhydroxylated fullerene attenuates oxidative stress-induced apoptosis via a fortifying Nrf2-regulated cellular antioxidant defence system/ S. Ye, M. Chen, Y. Jiang et al.// International Journal of Nanomedicine. – 2014. – V. 9, № 1. – P. 2073-2087.
77. Chen, Y. W. Fullerene derivatives protect against oxidative stress in RAW 264.7 cells and ischemia-reperfused lungs / Y. W. Chen, K. C. Hwang, C. C. Yen, Y. L. Lai // Am. J Physiol. – 2004. – V. 287, №1. – P. R21-R26.
78. Taylor, E. Fullerene derivatives protect against oxidative stress in murine macrophage line cells and ischemia-reperfused lungs // Am. J. Physiol. – 2004. – V. 287, №1. – P. R1-R2.
79. Lai, Y. L. Fullerene derivative attenuates ischemia-reperfusion-induced lung injury// Y. L. Lai, P. Murugan, K. C. Hwang / Life Sci. – 2003. – V. 72. – P. 1271-1278.

80. Lao, F. Fullerene nanoparticles selectively enter oxidation-damaged cerebral microvessel endothelial cells and inhibit JNK-related apoptosis / F. Lao, L. Chen, W. Li et al. // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3, № 11. – P. 3358-3368.
81. Saitoh, Y. Super-highly hydroxylated fullerene derivative protects human keratinocytes from UV-induced cell injuries together with the decreases in intracellular ROS generation and DNA damages/ Y. Saitoh, A. Miyanishi, H. Mizuno et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2011. – V. 102, № 1. – P. 69-76.
82. Cai, X. Polyhydroxylated fullerene derivative C60(OH)24 prevents mitochondrial dysfunction and oxidative damage in an MPP<sup>+</sup>-induced cellular model of Parkinson's disease/ X. Cai, H. Jia, Z. Liu et al. // *Journal of Neuroscience Research*. – 2008. – V. 86, № 16. – P. 3622-3634.
83. Cong, W. Evaluation of the influence of fullerenol on aging and stress resistance using *Caenorhabditis elegans*/ W. Cong, P. Wang, Y. Qu et al.// *Biomaterials*. – 2015. – V. 42. – P. 78-86.
84. Da Rocha, A. M. Gene expression and biochemical responses in brain of zebrafish *Danio rerio* exposed to organic nanomaterials: carbon nanotubes (SWCNT) and fullerenol (C60(OH)18–22(OK4))/ A. M. da Rocha, J. R. Ferreira, D. M. Barros et al. // *Comparative Biochemistry and Physiology A: Molecular and Integrative Physiology*. – 2013. – V. 165, № 4. – P. 460-467.
85. Xu, J.-Y. Protective effects of fullerenol on carbon tetrachloride-induced acute hepatotoxicity and nephrotoxicity in rats/ J.-Y. Xu, Y.-Y. Su, J.-S. Cheng et al. // *Carbon*. – 2010. – V. 48, № 5. – P. 1388-1396.
86. Jiao, F. Studies on anti-tumor and antimetastatic activities of fullerenol in a mouse breast cancer model/ F. Jiao, Y. Liu, Y. Qu et al. // *Carbon*. – 2010. – V. 48, №8 – P. 2231-2243.
87. Torres, V. M. Fullerenol C60(OH)24 prevents doxorubicin-induced acute cardiotoxicity in rats / V.M. Torres, B. Srdjenovic, V. Jacevic et al. // *Pharmacol Rep*. – 2010. – V. 62, № 4. – P. 707-718.

88. Injac, R. Potential hepatoprotective effects of fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> in doxorubicin-induced hepatotoxicity in rats with mammary carcinomas/ R. Injac, M. Perse, N. Obermajer et al. // *Biomaterials*. – 2008. – V. 29. – № 24-25. – P. 3451-3460.
89. Injac, R. Acute doxorubicin pulmototoxicity in rats with malignant neoplasm is effectively treated with fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> through inhibition of oxidative stress / R. Injac, N. Radic, B. Govedarica et al. // *Pharmacological Reports*. – 2009. – V. 61, № 2. – P. 335-342.
90. Injac, R. Acute doxorubicin nephrotoxicity in rats with malignant neoplasm can be successfully treated with fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> via suppression of oxidative stress/ R. Injac, M. Boskovic, M. Perse et al. // *Pharmacological Reports*. – 2008. – V. 60, № 5. – P. 742-746.
91. Injac, R. Protective effects of fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> against doxorubicin-induced cardiotoxicity and hepatotoxicity in rats with colorectal cancer/ R.. Injac, M. Perse, M. Cerne et al. // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30, № 6. – P. 1184-1196.
92. Milic, V. D. Activity of antioxidative enzymes in erythrocytes after a single dose administration of doxorubicin in rats pretreated with fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>/ V. D. Milic, K. Stankov, R. Injac et al. // *Toxicology Mechanisms and Methods*. – 2009. – V. 19, № 1. – P. 24-28.
93. Srdjenovic, B. Antioxidant properties of fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> in rat kidneys, testes, and lungs treated with doxorubicin / B. Srdjenovic, V. Milic-Torres, N. Grujic et al. // *Toxicology Mechanisms and Methods*. – 2010. – V. 20, № 6. – P. 298-305.
94. Chaudhuri, P. Fullerol–Cytotoxic Conjugates for Cancer Chemotherapy / P. Chaudhuri, A. Paraskar, S. Soni et al. // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3, № 9. – P. 2505–2514.
95. Djordjevic, A. Antioxidant properties and hypothetical radical mechanism of fullerol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>/ A. Djordjevic, J. Canadanovic-Brunet, M. Vojinovic-Miloradov, G. Bogdanovic// *Oxid Commun*. – 2005. – V. 27, № 4. – P. 806-12.

96. Aoshima, H. Antimicrobial activity of fullerenes and their hydroxylated derivatives / H. Aoshima, K. Kokubo, Sh. Shirakawa et al. // *Biocontrol science*. – 2009. – V.14, № 2. – P. 69-72.
97. Ryan, J.J. Fullerene nanomaterials inhibit the allergic response / J.J. Ryan, H.R. Bateman., A. Stover et al // *J Immunol*. – 2007. – V. 179, № 1. – P. 665-72.
98. Bowler, R. P. Oxidative stress in allergic respiratory diseases / R. P. Bowler, J. D. Crapo // *J. Allergy Clin. Immunol*. – 2002. – V. 110. – P. 349-356.
99. Kondo, H. Reinforcement and Antioxidation Effects of Fullerenol-Containing Natural Rubber / H. Kondo, Y. Ohtake // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – V. 118. – P. 3625-3631.
100. Liu, Y. H. Modification on the tribological properties of ceramics lubricated by water using fullerenol as a lubricating additive / Liu Y.H., Wang X.K., Liu P.X. et al // *Science China Technological Sciences*. 2012. – V.55, № 9. – P. 2656-2661.
101. Rajagopalan, M. Fullerenol-Based Electroactive Artificial Muscles Utilizing Biocompatible Polyetherimide / M. Rajagopalan, I.-K. Oh // *ACS NANO*. – 2011. – V. 5, № 3. – P. 2248-2256.
102. Сидоров, Л. Н. Химия фуллеренов / Л.Н. Сидоров, Ю.А. Макеев // *Соросовский образовательный журнал*. – Т. 6, № 5. – 2000. – С. 21-25.
103. Кочконян Р. О. Синтез и строение сверхструктурных координационных комплексов фуллерена C<sub>60</sub> с атомами железа и никеля / Р. О. Кочконян, М. М. Нечитайлов, А. Н. Заритовский // *Молекулярные технологии*. – 2010. – Т 14. – С. 44- 69.
104. Zubov, E. Superparamagnetic behavior of C<sub>60</sub>Fe / E. Zubov, P. Byszewski, V. Ch, E. Kowalska et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – V. 222. – P. 89-96.
105. Anderson, R. Reaction of Hydroxyfullerene with Metal Salts: A Route to Remediation and Immobilization / R. Anderson, A. R. Barron// *J. Am. Chem. Soc*. – 2005. – V. 127, № 30. – P. 10458-10459

106. Глущенко, Г. А. Синтез и свойства плазменного углеродного конденсата / Г. А. Глущенко, Н. В. Булина, П. В. Новиков и др. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 22. – С. 23-28.
107. Елецкий, А. В. Фуллерены / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // УФН. – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33-60.
108. Булина, Н. В. Синтез и исследование железо-фуллереновых кластеров / Н. В. Булина, Э. А. Петраковская, А. В. Марачевский и др // ФТТ. – 2006. – Т.48, № 5. – С. 952-954.
109. Зарицкий, И. М. ДЭЯР и спиновая релаксация в порошкообразном фуллерите / И. М. Зарицкий, С. С. Ищенко, А. А. Кончиц, С. П. Колесник // ФТТ. – 1996. – Т. 38, № 2. – с. 419-426.
110. Гончарова, Е. А. Получение водорастворимых полигидроксилированных фуллеренов с использованием наночастиц железа в качестве катализатора / Е. А. Гончарова, В. Г. Исакова, Е. В. Томашевич, Г. Н. Чурилов // Вестник СибГАУ. – 2009. – Т. 22, Вып. 1. – С. 90-93.
111. Meier, M. S. Preparation and Characterization of the Fullerene Diols 1,2-C<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub>, 1,2-C<sub>70</sub>(OH)<sub>2</sub>, and 5,6-C<sub>70</sub>(OH)<sub>2</sub> / M. S. Meier, J. Kiegiel // Organic Letters. – 2001. – V. 3, № 11. – P. 1717-1719.
112. Vileno, B. Spectroscopic and Photophysical Properties of a Highly Derivatized C<sub>60</sub> Fullerol / B. Vileno, P. R. Marcoux, M. Lekka et al. // Adv. Funct. Mater. – 2006. – V. 16. – P. 120-128.
113. Wang, B.-Ch. Theoretical studies of C<sub>70</sub>(OH)<sub>n</sub> (n=14, 16, 18 and 20) fullerenols / B.-Ch. Wang, H.-W. Wang, H.-Ch. Tso et al. // Journal of molecular Structure (Theochem) . – 2002. – V. 581. – P. 177-186.
114. Byeon, J. H. Ambient spark generation to synthesize carbon encapsulated metal nanoparticles in continuous aerosol manner / J. H. Byeon, J. H. Park, K. Y. Yoon, J. Hwang // Nanoscale. – 2009. –V. 1. – P. 339-343.
115. Осипова, И. В. Исследование наночастиц со структурой металлическое ядро - углеродная оболочка, образующихся при плазмохимическом синтезе в

- высокочастотном дуговом разряде/ И. В. Осипова, Г. А. Глущенко, В. Г. Исакова, Е. А. Гончарова // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2011. – Т.4, № 3. – С. 294-300.
116. Joshi, K. C. Metal chelates of fluorinated 1,3-diketones and related compounds / K. C. Joshi, V. N. Pathak // *Coord. Chem. Rev.* – 1977. – V.22, № 1. – P. 37-122.
117. O'Neill, B. J. Catalyst Design with Atomic Layer Deposition. Review / B. J. O'Neill, D. H. K. Jackson, J. Lee et al. // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 1804-1825.
118. Пушкин, А. Н. Влияние химической модификации и добавок NaOH, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub> и AlCl<sub>3</sub> на скорость окисления фуллерена C<sub>60</sub> молекулярным кислородом / А. Н. Пушкин, Н. Н. Зенин, О. К. Гулиш и др. // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73, № 9. – С. 1561-1566.
119. Werner, H. Material Properties and Purity of C<sub>60</sub> / H. Werner, D. Bublak, U. Gobel et al // *Angewandte Chemie International Edition.* – 1992. – V.31, № 7. – P. 868-870
120. Исакова, В.Г. Термические реакции фуллерена C<sub>60</sub> с ацетилацетонатом железа (III) / В.Г. Исакова, Э.А. Петраковская, А.Д. Балаев, Т.А. Колпакова// Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, №4. – С. 597-601
121. Beketov, I. V. Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: focus on magnetic nanofluids / I. V. Beketov, A. P. Safronov, A. I. Medvedev et al. // *AIP Advances.* – 2012. – V.2, № 2. – 24 p.
122. Цыганова, Е. И. Реакционная способность β- дикетонатов металлов в реакции термораспада / Е. И. Цыганова, Л. М. Дягилева // *Успехи химии.* – 1996. – Т. 65, № 4. – С. 334-349.
123. Исакова, В. Г. Гидроксילирование фуллеренов, модифицированных наночастицами железа / В. Г. Исакова, Е. А. Гончарова, О. А. Баюков, Г. Н. Чурилов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, №7. – С. 1093-1097
124. Menil, F. Systematic trends of the <sup>57</sup>Fe Mossbauer isomer shifts in (FeO<sub>n</sub>) and (FeF<sub>n</sub>) polyhedral. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the

- inductive effect of the competing bond T-X ( $\rightarrow$ Fe) (where X=O or F, and T – any element of formally positive charge)// J. Phys. Chem. Sol. – 1985. – V.46, № 7. – P.763-789.
125. Любутин, И.С. Современные достижения в исследовании фазовых превращений в оксидах в 3d-металлов при высоких и сверхвысоких давлениях/ И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк// УФН. – 2009. – Т.179, №10. – С.1047-1078.
126. Столяр, С. В. Мёссбауэровское исследование температурных превращений В бактериальном ферригидрите / С. В. Столяр, О. А. Баюков, В. П. Ладыгина и др. //Физика твердого тела. – 2011. – Т.53. – №1. – С. 97 – 101.
127. Pankhurst, Q. A. Structural and magnetic properties of ferrihydrite /Q. A. Pankhurst // Pollard Clays and Clay Minerals. – 1992. – V. 40, № 3. – P 268-272.
128. Ладыгина, В. П. Получение, структура и магнитные свойства железосодержащих наночастиц, синтезируемых бактериями: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук 01.04.07 / В. П. Ладыгина. // Красноярск. – 2011. – 23 с.
129. Stolyar, S.V. Structure and magnetic properties of biogenic ferrihydrite nanoparticles doped with gadolinium/ S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, V.P. Ladygina et al.// J. Siber. Fed. Univ., Matem. And Phys. – 2013. – V. 6, № 3. – P. 358-365.
130. Гончарова, Е.А. Влияние фуллеренола на биологическую ткань / Е.А. Гончарова, П.Н. Тригубчак, А.В. Шульмин // сборник статей международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине». Санкт-Петербург. – 2011. – Т.2. – С. 78-79