

На правах рукописи

Гончарова

Гончарова Елена Анатольевна

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ
ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОЛОВ, ИХ СВОЙСТВА
И ПРИМЕНЕНИЕ

Специальность 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Чурилов Григорий Николаевич

Официальные оппоненты: Михеев Анатолий Егорович,
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский государственный аэрокосмический
университет имени академика М.Ф. Решетнева»,
кафедра летательных аппаратов, заведующий
кафедрой

Елецкий Александр Валентинович,
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет
"МЭИ"», кафедра общей физики и ядерного синтеза,
профессор кафедры

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физического
материаловедения Сибирского отделения Российской
академии наук, г. Улан-Удэ

Защита состоится «25» мая 2017 года в 14 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского федерального
университета по адресу: 660074, Красноярск, пр. Свободный, 82, стр. 6. ауд.3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Сибирского
федерального университета и на сайте <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан « » апреля 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Карпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, как обладающим большим магнитным моментом. 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 соавт. (Я.И. Пухова, Г.Н. Чурилов, В.Г. Исакова и др., 1997 г.) 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 высокзатратными, именно они определяют высокую стоимость фуллеренов и, как следствие, их производных. Кроме того, используемые растворители образуют с фуллеренами труднорастворимые 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 (К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, В.А. Кескинов и др., 2011). 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 фуллеренсодержащего углеродного конденсата. Вместо стадии экстракции фуллеренов предлагается использовать термоокисление аморфного углерода в фуллеренсодержащем 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 железополлмеренов при использовании в качестве исходного реагента фуллеренсодержащих углеродных конденсатов, модифицированных железом.

Цель диссертационной работы – получение порошков железосодержащих фуллеренов и фуллеренолов на основе процессов термического и химического окисления фуллеренсодержащих 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 фуллеренсодержащего углеродного конденсата и фуллеренсодержащего модифицированного железом углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа;
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 трис-ацетилацетонатом железа 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 продуктов термического

взаимодействия железосодержащих углеродных конденсатов с трис-ацетилацетонатом железа в качестве прекурсора 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 по сравнению с известными 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:

Экспериментальные исследования по теме диссертации выполнялись с использованием современных методов и аналитического оборудования (сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss GmbH LEO-420 с энергодисперсионным детектором INCA x-sight, рентгено-флуоресцентный спектрометр Bruker S4 Pioneer, рентгенофазовый дифрактометр ДРОН-4-07, ЭПР спектрометр RE 1208, жидкостной хроматограф Agilent Technologies Series 1200, ИК-спектрометр Vertex-70, спектрометр комбинационного рассеяния Bruker RFS 100/S, система синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C, Jupiter, мессбауэровский спектрометр MC1104Em с источником ^{57}Co (Cr), фотоэлектронный спектрометр UNI-SPECS, SPECS).

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.

Степень достоверности результатов:

Достоверность экспериментальных данных, полученных в диссертационной работе, обеспечивается проведением исследований с использованием современного аналитического оборудования, а также применением статистических методов обработки результатов исследования.

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 конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, Красноярск, 2013.

Работа выполнялась в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 11.370.2014/К, тема «Физико-химические и технологические принципы синтеза наноквазикристаллических материалов на основе Al-Cu-Fe при плазменном распылении и создания на их основе новых композиционных материалов различного функционального назначения», а также при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (русско-японский совместный проект, Соглашение № 14.613.21.0010, ID RFMEFI61314X0010).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах: Вестник СибГАУ, Журнал прикладной химии, Журнал Сибирского федерального университета.

Соответствие диссертации паспорту специальности 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует формуле специальности в пунктах:

«-теоретические и прикладные аспекты получения, обработки и применения современных порошковых материалов и волокон различной природы, геометрии и размера, теорию и технологию компактирования частиц и волокон, управление структурой и свойствами материалов и изделий из них»;

«-проектирование и создание на основе матриц и наполнителей (частиц и волокон различной геометрии и размера) одинаковой и различной природы композиционных материалов с заданным составом, структурой и свойствами и разработка технологии их изготовления».

области исследования в пункте:

«Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон (в том числе и наноразмерных) из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных, органических и других соединений. Создание технологии получения этих материалов и оборудования. Термодинамика и кинетика фазовых превращений в частицах, волокнах и наноразмерных порошковых материалах»

Структура диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели исследования и указаны задачи, решение которых необходимо для выполнения работы, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведены литературные данные, касающиеся способов получения фуллеренов. Самым эффективным и распространенным методом синтеза фуллеренов является электродуговое испарение графитовых электродов. В этом методе наряду с фуллеренами различных масс возможно получение металлофуллереновых аддуктов, а также наночастиц металлов, покрытых углеродной оболочкой. Такие материалы образуются при распылении графитовых электродов, содержащих требуемый металл, и могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения новых фуллереновых производных. Далее, из продуктов электродугового синтеза (фуллеренсодержащей сажи) фуллерены выделяют растворением в неполярных органических растворителях, после высушивания растворов получают смеси, состоящие в основном из C_{60} , C_{70} и незначительного количества высших фуллеренов. Обсуждаются перспективы применения фуллеренов и их производных. Особое внимание уделено полигидроксилированным фуллеренам как соединениям многообещающим для применения в качестве лекарственных средств и компонентов композиционных биоматериалов, в том числе искусственных мышц. В обзоре показано, что низкая экономическая эффективность технологии производства фуллеренов (и как следствие высокая стоимость фуллеренов и их производных) в наибольшей степени определяется стадиями выделения и разделения фуллеренов, это заставляет производителей искать пути ее совершенствования.

В работе В.Г. Исаковой, В.П. Исакова (ФТТ, 2004) при выделении детонационных наноалмазов из алмазно-углеродной шихты (А-УШ) использован процесс отжига неалмазной фракции ультрадисперсного углерода в процессе термической реакции А-УШ с трис-ацетилацетонатом железа $Fe(acac)_3$. Термическая реакция А-УШ с $Fe(acac)_3$ протекала с возгоранием при температуре $\sim 180^\circ C$ и последующим низкотемпературным тлением смеси. Показано, что процесс возгорания и дальнейшее беспламенное горение характерны для термического поведения смесей детонационных наноалмазов (ДНА) с ацетилацетонатами металлов $(M(acac)_x)$, ($M - Na, Mg, 3d$ -металлы, Pt -металлы $acac = CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$, x – степень окисления M).

На основе проведенного анализа результатов, описанных в литературе, планируется разработать и апробировать методику выделения фуллеренов из углеродных конденсатов путем введения ацетилацетоната железа и последующим термоокислением аморфного углерода в потоке воздуха.

Во **второй главе** приведены исследования состава фуллеренсодержащих углеродных конденсатов, образующихся при распылении графитовых электродов в электрической дуге высокочастотного диапазона. Для введения железа в электрическую дугу в электродах проделывали отверстие, которое заполняли порошком железа. При остывании углеродного пара на стенках камеры образуются фуллеренсодержащие углеродные конденсаты, которые мы обозначили как Ф-УК (в случае распыления стержней без металлов) и Fe/Ф-УК (в случае распыления стержней с порошком железа). Количество фуллеренов в Ф-УК и Fe/Ф-УК зависит от условий синтеза (давления инертного газа, силы тока, питающего электрическую дугу), в работе были получены конденсаты, состоящие из аморфного ультрадисперсного углерода (80 – 90%), фуллеренов (7 – 10%), исходного графита (1 – 2%), Fe/Ф-УК также содержит железо (5 – 10%) в виде металлического α -железа, карбидов, оксидов.

По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (колонок Cosmosil Вискупрег (10 мм × 250 мм), скорость потока 1,5 мл/мин) состав фуллереновых смесей, экстрагированных толуолом из конденсатов Ф-УК и Fe/Ф-УК, практически одинаков: приблизительно 75% C_{60} , 20% C_{70} , оксиды фуллеренов C_{60} и C_{70} и около 3% высших фуллеренов.

Осуществлено выделение C_{60} из смеси методом колоночной хроматографии. В качестве сорбента использовался турбостратный графит, элюирование проводили смесями толуол:гексан. Методом жидкофазного окисления C_{60} концентрированной азотной кислотой с последующим гидролизом промежуточного полинитрофуллерена водой получен фуллеренол состава $C_{60}O_x(OH)_y$, где $x+y=18-20$ (фуллеренол I), охарактеризованный по данным ИК, фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и хроматографического анализа. Временные затраты на экстракцию фуллеренов из 2 г сажи составили более 12 часов, не менее 18 часов требуется для осуществления реакции гидроксирования фуллерена с выходом конечного продукта 70%. Помимо того, был использован значительный объем органических растворителей для экстракции и разделения фуллереновой смеси. Гидроксирование фуллеренов напрямую в фуллеренсодержащем углеродном конденсате позволило бы исключить расходы, связанные с выделением фуллеренов и существенно сократить временные затраты.

Третья глава посвящена вопросам как стабильности либо превращения фуллеренов, так и превращения ацетилацетоната железа в термических реакциях, - важным при исследовании возможности использования реакции фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа для выжигания не связанного в фуллерены аморфного углерода.

Приведены результаты исследования термического взаимодействия твердофазных смесей трис-ацетилацетоната железа, обладающего летучестью, и фуллерена C_{60} в воздушной среде.

Методами термического анализа установлены значительные различия в поведении $Fe(acac)_3$ в смеси с C_{60} и свободного комплекса в реакциях окислительного термораспада (рисунок 1). Поведение летучего $Fe(acac)_3$ при нагревании типично для комплексов 3d-металлов с ацетилацетоном. Термогравиметрическая кривая (ТГ) $Fe(acac)_3$ в области 190-347°C соответствует

частичной сублимации образца. Потеря массы смеси $C_{60}+Fe(acac)_3$ начинается при более низкой температуре ($\sim 160^\circ C$). Следует отметить, что в экспериментах при данной температуре мы наблюдали возгорание образца. Потеря массы смеси $C_{60}+Fe(acac)_3$ при $230^\circ C$ соответствует массе радикала $acac\cdot$, выделяющегося в результате гомолитического разрыва связи ацетилацетонатного лиганда с ионом Fe^{3+} и восстановления его до Fe^{2+} , что характерно для термораспада $Fe(acac)_3$. В случае $Fe(acac)_3$ на кривой ДТА в области $230-300^\circ C$ наблюдаются эндоэффекты, в случае смеси – экзоэффект, объясняемый преобладанием экзотермического окисления органической части комплекса над одновременно протекаемым эндотермическим процессом разложения $Fe(acac)_3$. Аналогично можно трактовать слабый экзоэффект в области $160 - 200^\circ C$. Убыль массы образца $C_{60}/Fe(acac)_3$ в температурной области $230 - 300^\circ C$ соответствует превращению трис-ацетилацетоната железа в Fe_3O_4 .

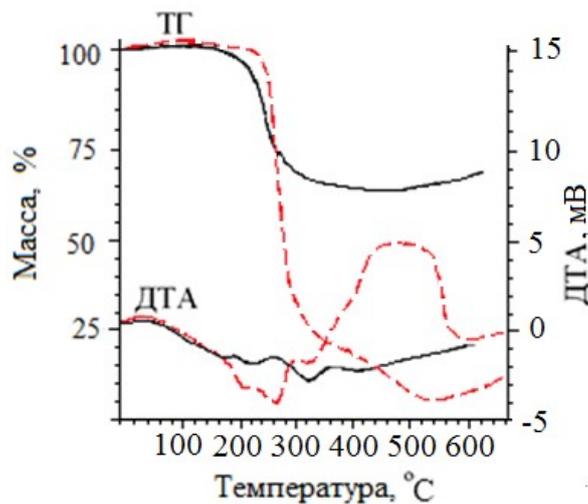
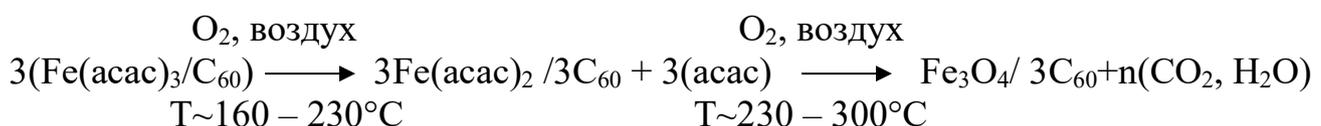


Рисунок 1 – Термограммы и кривые ДТА: *пунктирные линии*- $Fe(acac)_3$; *сплошные линии* – порошковая смесь $Fe(acac)_3/C_{60}(1:1)$

Наблюдаемое возгорание при нагревании в воздушной среде смеси $C_{60}+Fe(acac)_3$ при температуре существенно более низкой, чем температура термораспада комплекса, является следствием катализируемой фуллереном термоокислительной деструкции комплекса металла. Процесс гетерогенного термического разложения $Fe(acac)_3$ протекает в молекуле, адсорбированной на поверхности C_{60} , по радикальному механизму с одновременным окислением органической части, которое сопровождается горением.

По данным анализа методами рентгеновской дифракции (рисунок 2) в процессе нагревания смесей $Fe(acac)_3+C_{60}$ до возгорания и далее тления без внешнего подогрева наблюдается количественная конверсия трис-ацетилацетоната железа в магнетит, не происходит сублимации C_{60} или разрушения фуллеренового каркаса. В эксперименте температура реакционной смеси не поднималась выше $250^\circ C$. Термическое превращение смеси $Fe(acac)_3+C_{60}$ иллюстрируется схемой 1.

Схема 1



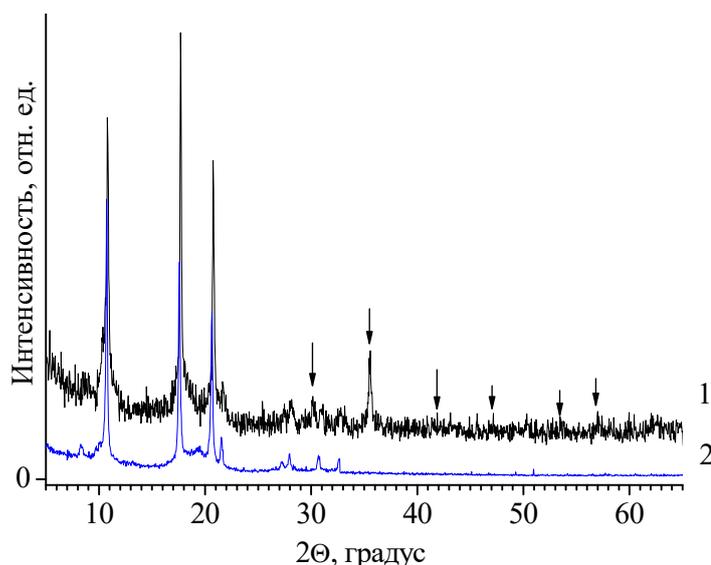


Рисунок 2 – Дифрактограммы: 1 – продукта термического взаимодействия смеси $\text{Fe}(\text{асас})_3/\text{C}_{60}$ 1:1; 2 – фуллерита C_{60} . Стрелками показаны рефлексы Fe_3O_4

В **четвертой главе** приведены экспериментальные исследования по разработке методики синтеза фуллеренолов с использованием в качестве исходного продукта непосредственно фуллеренсодержащего конденсата (Ф-УК). Рассматривается путь синтеза фуллеренолов, в котором вместо выделения фуллерена C_{60} из Ф-УК методом экстракции используется низкотемпературный отжиг нефуллереновых фракций в Ф-УК, то есть обогащение продуктов отжига фуллеренами. Для осуществления низкотемпературного отжига в Ф-УК вводится добавка трис-ацетилацетоната железа $\text{Fe}(\text{асас})_3$.

Аналогично поведению смеси $\text{C}_{60}+\text{Fe}(\text{асас})_3$, при нагревании до 180°C на воздухе Ф-УК с добавкой $\text{Fe}(\text{асас})_3$ наблюдалось локальное возгорание и далее тление во всем объеме образца. $\text{Fe}(\text{асас})_3$ сублимируется одновременно с термораспадом на каталитически активных частицах фуллеренов и с экзотермическим процессом окисления органической части комплекса металла, инициирующим горение ультрадисперсных фракций сажи в Ф-УК. Горение 1-2 г Ф-УК продолжается в течение $\sim 20 - 30$ мин. При этом температура смеси повышается незначительно ($230 - 250^\circ\text{C}$). Убыль массы по окончании процесса достигает $\sim 80\%$. Для Ф-УК без добавки трис-ацетилацетоната железа возгорания и потери массы не наблюдается вплоть до 450°C – температуры, при которой происходит разрушение фуллерена.

Оксиды железа, образующиеся в процессе термораспада $\text{Fe}(\text{асас})_3$, удалялись растворением при кипячении в разбавленной хлороводородной кислоте. На представленной дифрактограмме продукта термической реакции смеси Ф-УК+ $\text{Fe}(\text{асас})_3$ после его обработки хлороводородной кислотой (рисунок 3, линия 1) сохраняются рефлексы от фуллерена и графита, для окисления которых требуются более высокие температуры ($430 - 700^\circ\text{C}$).

Гидроксилирование фуллеренов в полученной смеси осуществлялось аналогично методу, описанному в гл. 2, последовательным действием концентрированной азотной кислоты и воды (схема 2). Высушиванием раствора получен аморфный коричневый порошок, хорошо растворимый в воде (продукт II).

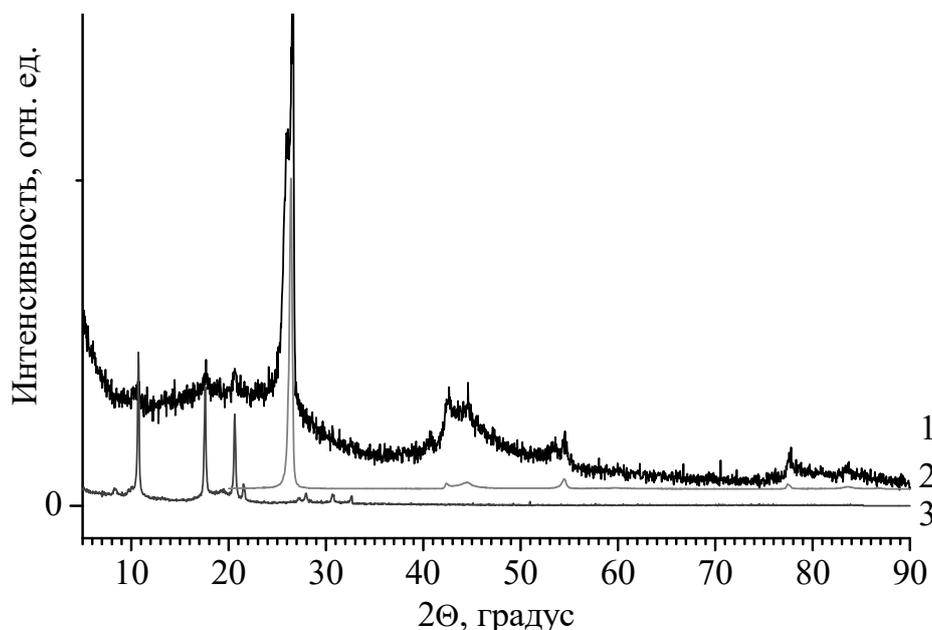
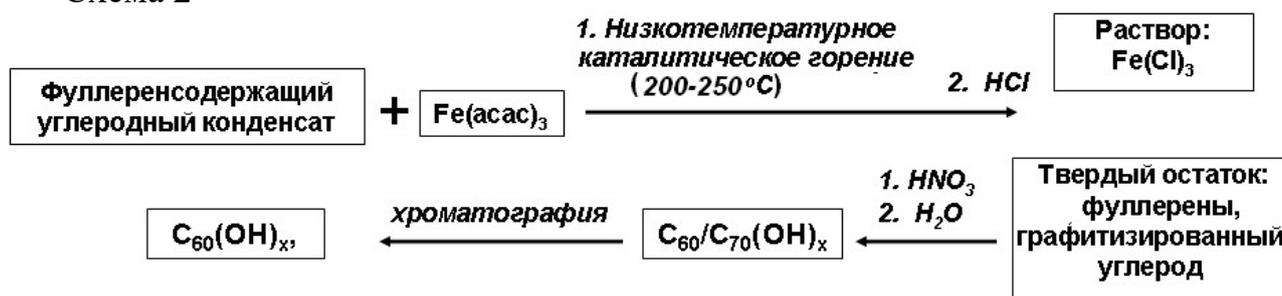


Рисунок 3 – Рентгенограммы: твердотельного продукта реакции смеси Ф-УК+Fe(acac)₃ после обработки хлороводородной кислотой (1), графита (2), и фуллеренов (3)

Схема 2



ИК-спектры продукта II подобны спектрам образца, полученного гидроксированием C₆₀ (фуллеренол I) и описанным в литературе для фуллеренолов. Наблюдаются полосы поглощения OH групп (~3400, 1385, 1340 см⁻¹), связей C=O (1710 см⁻¹), C–O (1070 см⁻¹), C=C (1625 см⁻¹). Элементный состав полученных фуллеренолов (продукта II) соответствует расчетной формуле C_{60/70}O_x(OH)_y, x+y=33 (найдено: C – 65,33 ат. %, O – 34,67 ат. %; вычислено: C – 65,45 ат. %, O – 34,55 ат. %).

Как правило, фуллеренолы представляют собой смесь кетонных и енольных форм, которые возникают в результате внутримолекулярной пинаколиновой перегруппировки. Для кетонных форм характерно присутствие полосы в ИК-спектре в области 1720 см⁻¹. По данным токсикологических исследований кетонные формы фуллеренов являются более токсичными. Была подобрана методика колоночной хроматографии для разделения фуллеренолов на фракции, обогащенные енольной и кетонной формой. На рисунке 4 представлены ИК-спектры разделения фуллеренолов C_{60/70}O_x(OH)_y, x+y=33.

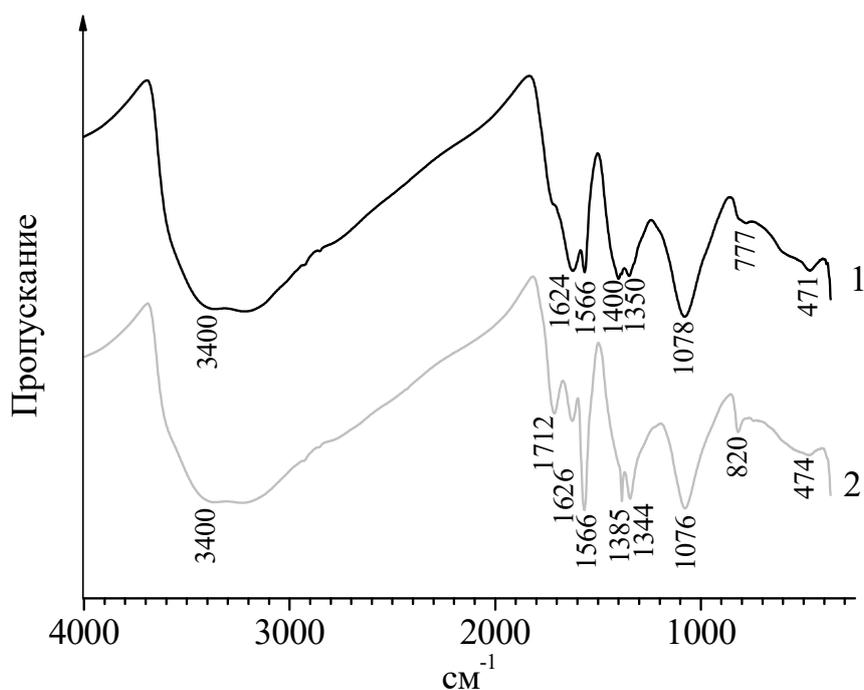


Рисунок 4 – ИК-спектры фуллеренолов: 1) $C_{60/70}(OH)_x$, 2) $C_{60/70}O_x(OH)_y$

Исследовано термическое взаимодействие фуллеренсодержащего углеродного конденсата, модифицированного железом (Fe/Ф-УК), с трис-ацетилацетонатом железа. Аналогично поведению смесей $C_{60}+Fe(acac)_3$ и $Ф-УК+Fe(acac)_3$ при нагревании Fe/Ф-УК с добавкой $Fe(acac)_3$ до $\sim 180^\circ C$ на воздухе наблюдается локальное возгорание и далее тление во всем объеме образца. На рисунке 5 приведены термические кривые окисления (ТГ и ДСК) фуллеренсодержащего углеродного конденсата Fe/Ф-УК и смеси Fe/Ф-УК + 10 масс. % $Fe(acac)_3$ в смеси $Ar+17\% O_2$.

ДСК кривая окисления Fe/Ф-УК асимметрична. Выгорание аморфного углерода происходит в интервале температур $300 - 560^\circ C$, максимальная скорость окисления наблюдается при температуре $\sim 450^\circ C$ (Рисунок 5). При введении ацетилацетоната железа в Fe/Ф-УК выжигание сажи происходит при более низкой температуре и в более узком температурном диапазоне ($230 - 440^\circ C$). Максимальная скорость окисления сажи наблюдается при температуре $350^\circ C$, т.е. на $100^\circ C$ ниже чем в Fe/Ф-УК. Убыль массы при $160 - 180^\circ C$ и экзотермический эффект в этой же области для Fe/Ф-УК + $Fe(acac)_3$, а также слабый экзоэффект при $180 - 230^\circ C$ соответствуют процессам сублимации летучего $Fe(acac)_3$ и одновременно катализируемому фуллеренами распаду комплекса $Fe(acac)_3 \rightarrow Fe(acac)_2 + acac\cdot$ на поверхности частиц фуллерена и окислительной деструкцией органической части комплекса, вызывающей возгорание. Свободный трис-ацетилацетонат железа в интервале температур $180 - 350^\circ C$ сублимируется с распадом без возгорания (см. рисунок 1).

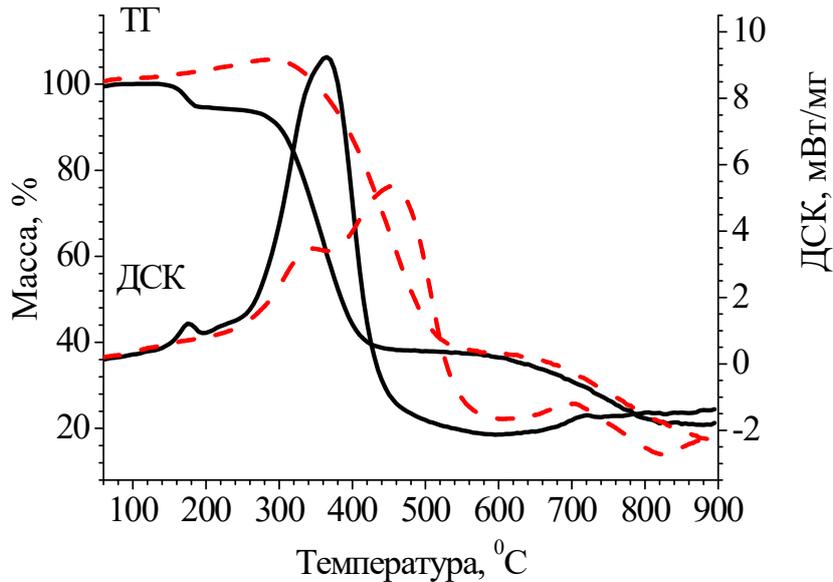


Рисунок 5 – Кривые ТГ и ДСК в атмосфере O_2 : *пунктирные линии* – углеродный конденсат Fe/Φ-УК, *сплошные линии* – порошковая смесь Fe/Φ-УК и $Fe(acac)_3$

В реальном эксперименте отжига сажи в Fe/Φ-УК в процессе горения убыль массы образца достигала $\sim 80 - 85\%$. Методом рентгеновской дифракции установлено, что продукты термического взаимодействия Fe/Φ-УК с $Fe(acac)_3$ после удаления оксидов железа содержат фуллерены, графит, карбиды железа и частицы α -железа (рисунок 6). Устойчивость частиц железа к реакциям термоокисления и длительной обработке раствором HCl указывает на их стабилизацию углеродной оболочкой.

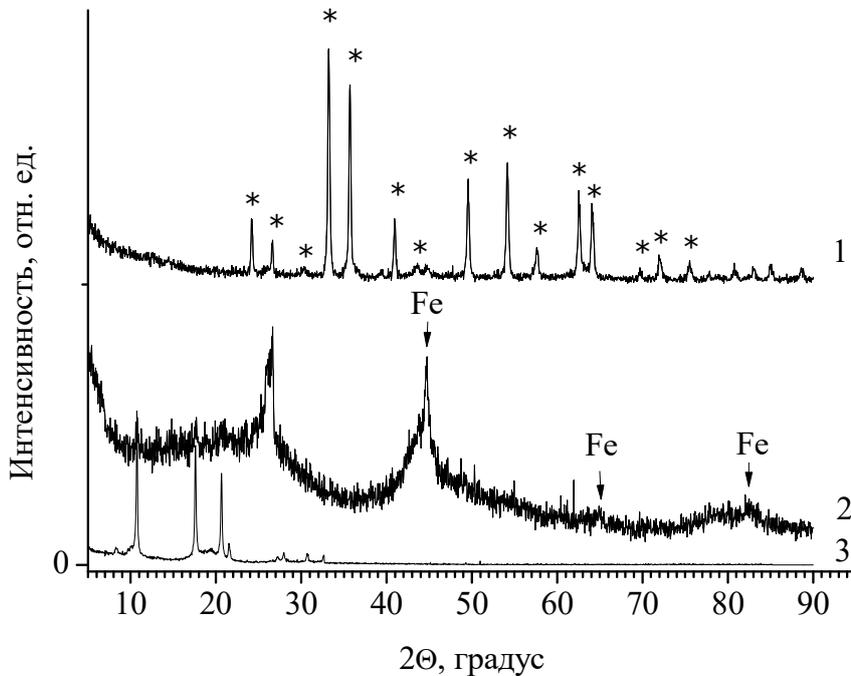


Рисунок 6 – Рентгенограммы: 1 – твердофазный продукт термического взаимодействия Φ -УК+ $Fe(acac)_3$, 2 – после удаления оксидов железа, 3 – фуллерен, * – гематит Fe_2O_3

Полученные порошковые материалы далее использовали в качестве исходных продуктов при получении полигидроксилированных фуллеренов. Гидроксилирование фуллеренов в данных материалах осуществляли концентрированной азотной кислотой аналогично описанному выше методу (см. схему 2).

В ИК-спектре полученного продукта (образец III) наблюдаются полосы поглощения ОН групп (~ 3400 , 1385 , 1340 см^{-1}), связей С=О (1710 см^{-1}), С-О (1090 см^{-1}), С=С (1625 см^{-1}), характерные для фуллеренолов (рисунок 7).

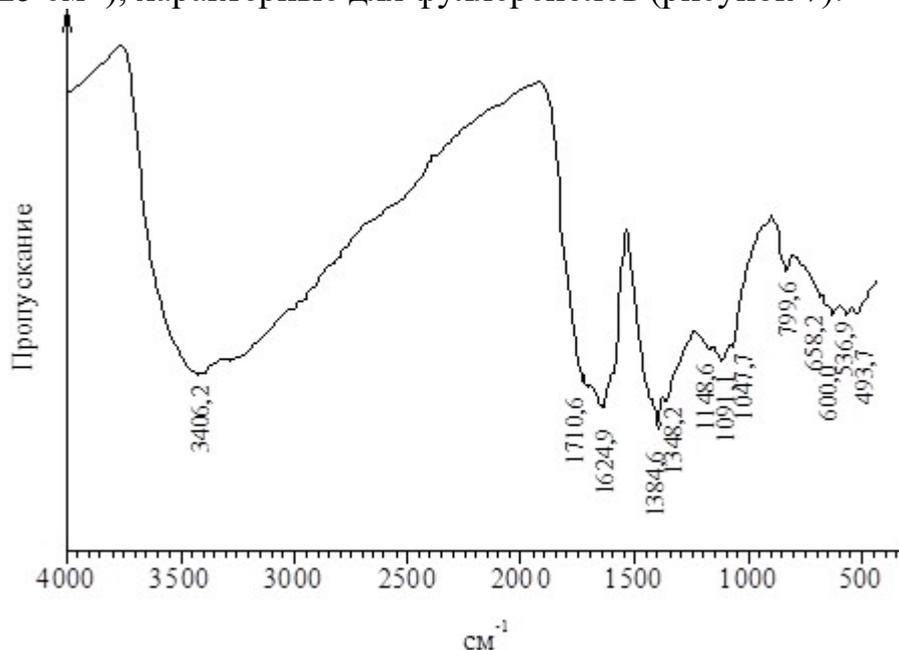


Рисунок 7 – ИК-спектры фуллеренолов, полученных из железосодержащего углеродного конденсата

Содержание железа в фуллереноле, полученном из Fe/Ф-УК, варьировалось от 1,2 до 4,2 масс. %, в зависимости от его содержания в исходном конденсате, которое составляло от 5 до 10 масс. %. Далее представлено исследование фуллеренолов с наибольшим содержанием железа. Согласно элементному анализу продукт III содержит С – 59,94 ат. %, О – 39,01 ат. %, Fe – 1,05 ат. %. Усредненный состав железосодержащих фуллеренолов $\text{FeC}_{60}\text{O}_y(\text{OH})_x$, где $x+y=37$ (рассчитано: С – 62,19 ат. %, О – 36,81 ат. %, Fe – 1 ат. %).

Для определения ближайшего окружения ионов железа образец III был исследован методом Мессбауэровской спектроскопии (рис. 8). Величины химических сдвигов $0,367 - 0,419$ мм/с и квадрупольных расщеплений $0,22 - 0,87$ мм/с для катионов железа в образце близки к аналогичным параметрам ферригидрита, в образце также содержится дополнительная фаза железа (около 10% от общего количества) с химическим сдвигом $0,656$ мм/с и квадрупольным расщеплением $- 0,26$ мм/с, содержащая катионы Fe^{2+} в низкоспиновом состоянии, которые мы отнесли к поверхностным катионам ферригидритных частиц, участвующих в химической связи с неиндефицированными структурными образованиями, наиболее вероятно – с молекулами фуллерена.

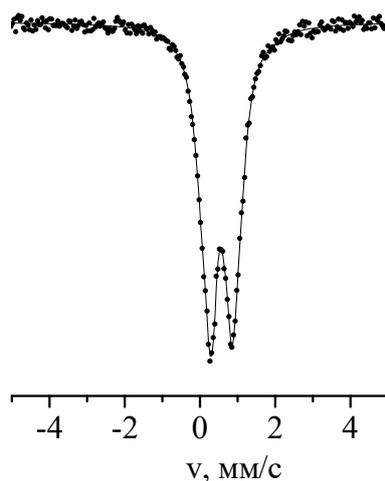


Рисунок 8 – Мессбауэровский спектр водорастворимого фуллеренолсодержащего продукта III

Предложенный нами метод гидроксирования фуллеренов позволяет получить производные фуллеренов с большим числом ОН групп (30-40), тогда как большинство методов известные из литературы позволяют получить фуллеренолы с числом функциональных групп в среднем от 12 до 20, предложенный метод является более экологичным, так как исключает использование токсичных органических растворителей, в нем значительно сокращены временные затраты за счет исключения стадий экстракции фуллеренов.

Были проведены квантово-химические расчеты полуэмпирическими методами для определения структурной формулы энергетически выгодных изомеров молекул фуллеренолов с железом. Проведенные квантово-химические расчеты показали, что изолированные молекулы железофуллеренолов с числом ОН групп от 4 до 24 являются энергетически выгодными. Рассчитанные молекулярные ИК-спектры этих соединений показали качественное согласие с экспериментальными данными.

В пятой главе для определения области возможного применения полученные продукты были предоставлены для исследований, целью которых являлось изучение особенностей взаимодействия водорастворимых полигидроксированных фуллеренов с быстро растущей тканью патологического происхождения. Исследования проводились на фуллеренолах $C_{60}(OH)_{24}$, а также на образцах f1 и f2, полученных хроматографическим разделением смеси железосодержащих фуллеренолов среднего состава $FeC_{60/70}(OH)_{40}$, содержание железа в образцах f1 и f2 составило 1,6 масс. % и 0,8 масс. % соответственно. Исследования проводились на базе КрасГМУ на кафедре нормальной физиологии совместно с кафедрой фармакологии.

С целью изучения противоопухолевого 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. Результаты исследования сведены в таблицу.

Таблица – Экспериментальное исследование на модели карциномы Эрлиха

Группа	Схема введения препаратов	Сроки появления метастазов
Интактный контроль	Препараты не вводили	36е сутки
I группа	3-кратное подкожное введение 1% раствора f1	40е сутки
II группа	3-кратное подкожное введение 0,5% раствора f1	38е сутки
III группа	3-кратное подкожное введение 0,25% раствора f1	37 – 38е сутки
IV группа	3-кратное подкожное введение 1% раствора f2	Метастазы у одной мыши на 14е сутки и на 42е. Уменьшение массы опухоли по сравнению с контрольной группой
V группа	3-кратное подкожное введение 0,5% раствора f2	42 – 45е сутки
VI группа	3-кратное подкожное введение 0,25% раствора f2	42 – 45е сутки
VII группа	3-кратное подкожное введение 1% раствора фуллеренола C ₆₀ (OH) ₂₄	39 – 40е сутки

У мышей с аденокарциномой Эрлиха применение железосодержащих водорастворимых фуллеренолов разных концентраций не стимулировало развитие опухолевого процесса во всех исследуемых группах. Более того, при использовании 1% раствора Fe-содержащего фуллеренола f2 отмечено достоверное ингибирующее влияние на рост первичной опухоли: у животных этой группы масса опухоли уменьшилась в среднем в 1,3 раза по сравнению с контролем. При введении 1% раствора препарата f2 частота метастазирования составила 12,5% против 100% в контроле. При использовании водорастворимого Fe-содержащего фуллеренола f1 и фуллеренола C₆₀(OH)₁₈₋₂₄, не содержащего железа, достоверного влияния изучаемых препаратов на процесс роста и метастазирования аденокарциномы Эрлиха не обнаружено.

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.

Диссертацию завершает **заключение**, в котором приведены основные результаты проделанной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

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 - триацетилацетонатом 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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Публикации в журналах, рекомендованных перечнем ВАК:

1. 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.
2. Исакова, В. Г. Гидроксилирование фуллеренов, модифицированных наночастицами железа / В. Г. Исакова, Е. А. Гончарова, О. А. Баюков, Г. Н. Чурилов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, Вып. 7. – С. 1093-1097.
3. Осипова, И. В. Исследование наночастиц со структурой металлическое ядро - углеродная оболочка, образующихся при плазмохимическом синтезе в высокочастотном дуговом разряде/ И. В. Осипова, Г. А. Глуценко, В. Г. Исакова, Е. А. Гончарова // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2011. – Т.4, Вып. 3. – С. 294-300.

Публикации в прочих изданиях:

4. Isakova, V.G. Metal containing powder compositions based on fullerite, fullerenole and ultra-dispersed diamonds / V.G. Isakova, E. A. Petrakovskaya, V. P. Isakov, E. A. Goncharova, Yu. E. Tolokonnikova // Joint International Conference Nanocarbon & Nanodiamond. St. Petersburg – 2006. – P. 75.
5. Гончарова, Е. А. Металлизация фуллеренов железом / Е. А. Гончарова, В. Г. Исакова, Э. А. Петраковская и др.//Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения”, 28-29 сентября 2006, Красноярск. – С. 99-101.
6. Isakova, V. G. Metallic Fe and Co nanoparticles in power mixtures with fullerene-containing materials / V. G. Isakova, E. A. Goncharova, E. A. Petrakovskaya et al.// 8th Biennial International Workshop Fullerenes and atomic clusters. Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. St Petersburg, Russia. – 2007. – P. 105.
7. Гончарова, Е. А. Выделение кластеров металлов из железосодержащих фуллереновых саж методом сжигания / Е. А. Гончарова // Материалы конференции молодых ученых КНЦ СО РАН. – Красноярск: ИВМ СО РАН. – 2007. – С. 64.
8. Исакова, В. Г. Синтез и исследование Fe-содержащих фуллеренов и фуллеренолов / В. Г. Исакова, Е. А. Гончарова, Н. Г. Внукова и др. // Наночастицы в конденсированных средах: сб. науч. ст. / НАН Беларуси Ин-т

- тепло- и массообмена; редкол.: П. А. Витязь (отв. ред.) и др. - Минск: Изд. центр БГУ. – 2008. – С. 186-192.
9. Исакова, В.Г. Получение водорастворимых полигидроксилированных фуллеренов с использованием наночастиц железа в качестве катализатора / В.Г. Исакова, Е.А. Гончарова // Материалы XII международной научной конференции. Решетневские чтения – Красноярск. 2008. – С. 534 – 535.
 10. Гончарова, Е. А. Гидроксилирование фуллеренов, модифицированных наночастицами железа / Е.А. Гончарова, В.Г.Исакова // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. V Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием 15-16 октября 2009 г., Красноярск / Под ред. В.П. Исакова, Р.С. Исхакова, А.И. Лямкина и др.– Красноярск: СФУ, КНЦ СО РАН. – 2009. – С. 139-141.
 11. Исакова, В.Г. Использование фуллеренсодержащих углеродных конденсатов, модифицированных железом, в синтезе фуллеренолов / В.Г. Исакова, Е. А. Гончарова, Г. Н. Чурилов // Доклады евразийского конгресса по медицинской физике и инженерии. 2010. – Т.3 – С. 399-400.
 12. 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.
 13. Тригубчак, П.Н. Влияние фуллеренола на куриный эмбрион в период эмбриогенеза и постнатального развития / П.Н. Тригубчак, В.Г. Исакова, А.В. Шульмин, Е.А. Гончарова и др. // Наноматериалы и нанотехнологии. – 2011. – №4. – С. 22-27.
 14. Гончарова, Е.А. Использование железосодержащих углеродных конденсатов в синтезе полигидроксилированных фуллеренов / Гончарова Е.А., Жарикова Н.В. // Молодежь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска [Электронный ресурс] - Красноярск: Сиб. федер. ун-т. Секция «Химия. Актуальные проблемы химии». – 2013. – 4 с.