



На правах рукописи

Логина

Логина Наталья Юрьевна

**Получение модифицированных производных
фуллерена C₆₀ и изучение его растворов в
органических растворителях**

02.00.03 – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Волгоград – 2007

Работа выполнена на кафедре «Физическая и органическая химия»
Саратовского государственного технического университета

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Гуныкин Иван Федорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Решетов Павел Владимирович

доктор химических наук, профессор
Рахимов Александр Иммануилович

Ведущая организация Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Защита состоится « 01 » марта 2007г в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.028.01 при Волгоградском
государственном техническом университете по адресу: 400131,
г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского
государственного технического университета.

Автореферат разослан « 31 » января 2007г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Лукасик В.А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Фуллерен C_{60} открыт не так давно и сейчас ведется активный поиск его практического применения. Известно, что фуллерен C_{60} обладает низкой токсичностью, физиологической активностью и может быть перспективным материалом для различных областей науки и техники.

Фуллерены являются единственной растворимой формой углерода. Поэтому изучение растворимости фуллерена C_{60} в различных растворителях имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Выделение фуллеренов из фуллереновой сажи основано на растворимости в органических растворителях. Кроме этого все основные реакции модификаций фуллерена также протекают в растворе.

Анализ литературных данных показывает, что наибольший интерес представляет синтез производных фуллерена C_{60} , содержащие в своем составе «фармакофорные» группы. Интересной «фармакофорной» группой является пирролидиновый цикл. Известно, что соединения, содержащие пирролидиновый цикл, в обычных органических соединениях обладают широким спектром биологической активности и входят в состав многих лекарственных препаратов как природного, так и синтетического происхождения, например пролин, атропин. Однако соединения, содержащие одновременно пирролидиновый цикл и фуллереновую сферу исследованы пока мало. Основной проблемой затрудняющей использование фуллерена C_{60} и его производных в качестве физиологически активных соединений является его гидрофобность.

В связи с этим, **целью данной работы** является изучение свойств фуллерена C_{60} , разработка методов получения различных модифицированных его производных и изучение их свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методы синтеза фуллеренпирролидинов;
- получить водорастворимые производные фуллерена C_{60} ;
- исследовать методом спектрофотометрии растворы фуллерена C_{60} в различных органических растворителях;
- модифицировать эпоксидиановые олигомеры и диацетат целлюлозы фуллереном C_{60} ;
- изучить свойства полученных модифицированных соединений и материалов.

Научная новизна. Изучены реакции фуллерена C_{60} с ароматическими альдегидами и N-метилглицином в кипящем толуоле в аргоне. Установлено, что фуллерен C_{60} образует с ароматическими альдегидами и N-метилглицином замещенные фуллеренпирролидины. Предложена вероятная схема образования фуллеренпирролидинов, как 1,3-

дипольное присоединение к фуллерену C_{60} , через промежуточное образование активных азометинилидов. Получены водорастворимые производные фуллерена C_{60} на основе синтезированных фуллеренпирролидинов и реакций комплексообразования фуллерена C_{60} с поливинилпирролидином. Методом спектрофотометрии изучены растворы фуллерена C_{60} в различных органических растворителях. Показано, что синтезированные производные фуллерена C_{60} обладает широким спектром медико-биологической активности. Фуллерен C_{60} можно использовать как активную добавку к полимерным композициям.

Практическая ценность работы. Разработаны методы синтеза фуллеренпирролидинов и водорастворимых производных фуллерена C_{60} . Получены полимерные композиции на основе эпоксидиановых олигомеров и диацетата целлюлозы модифицированные фуллереном C_{60} . Изучена биологическая активность синтезированных фуллеренпирролидинов. Полученные соединения и материалы представляют интерес для химии углеродных кластеров, материаловедения и медицины.

Апробация работы. Результаты работы представлены и обсуждены на XI Всероссийской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 25-27 апреля 2001г), на Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология «Композит – 2001»» (Саратов, 3-5 июля 2001г), на III Всероссийской конференции «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 3-5 сентября 2001г), на XV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2001» Успехи в химии и химической технологии (Москва, 24-27 декабря 2001г), на IV Всероссийской конференции «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 23-25 июня 2003г), на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 21-26 сентября 2003г), на Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология «Композит – 2004»» (Саратов, 6-8 июля 2004г), на Международном симпозиуме восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям «Композиты XXI века» (Саратов, 20-22 сентября 2005г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 работ: 5 статей в центральной печати, 6 статей в сборниках и 5 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав,

выводов, библиографии из 158 наименований, включает 26 рисунков, 8 таблиц, приложение.

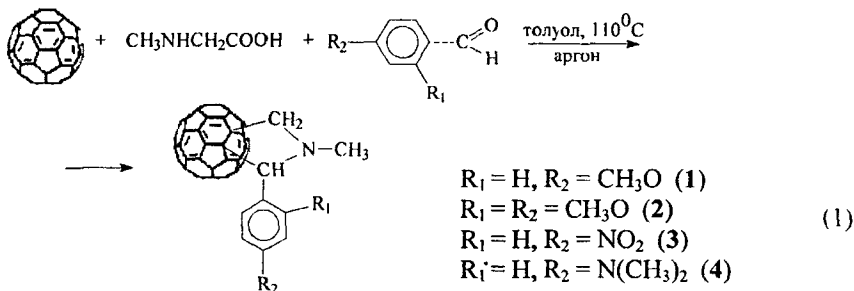
Работа выполнена в соответствии с планом госбюджетных научных исследований в Саратовском государственном техническом университете по теме: «Синтез и изучение реакционной способности металлорганических соединений и фуллеренов».

Основное содержание работы.

1. Синтез фуллеренпирролидинов

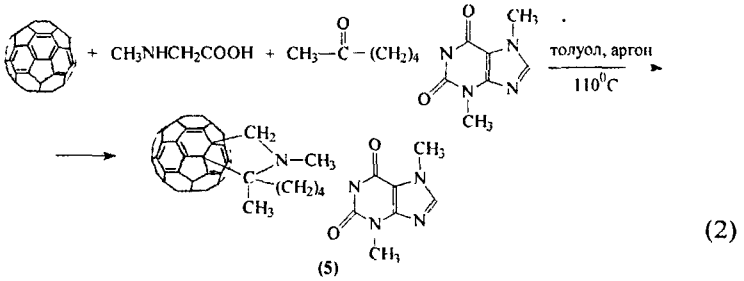
Работа посвящена синтезу и изучению свойств новых фуллеренпирролидинов. Для получения фуллеренпирролидинов мы использовали фуллерен C_{60} , N-метилглицин (саркозин) и различные ароматические альдегиды.

Мы показали, что фуллерен C_{60} реагирует в кипящем толуоле в аргоне с N-метилглицином и замещенными ароматическими альдегидами, имеющими в своем составе, различные функциональные группы в ароматическом цикле, с образованием фуллеренпирролидинов (1-4), реакция (1).



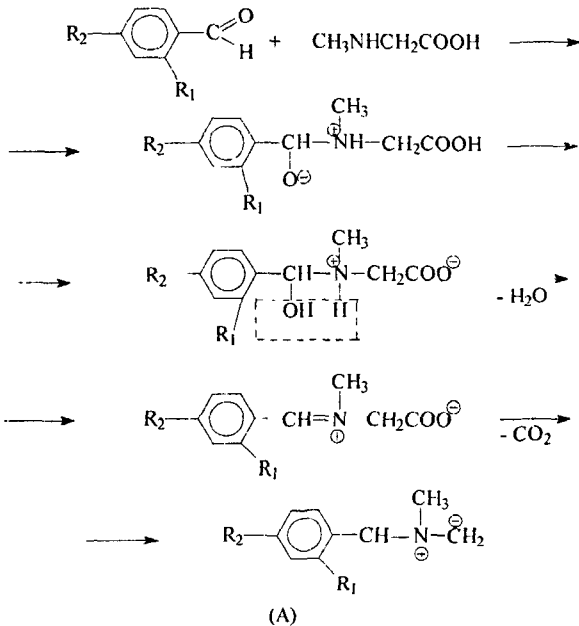
В реакции (1) кроме альдегидов можно использовать и кетоны. Для этих целей мы выбрали 3,7-диметил-1-(5-оксогексил)ксантин (пентоксифилин), который относится к пуриновым основаниям и является аналогом кофеина и широко используется как лекарственное средство.

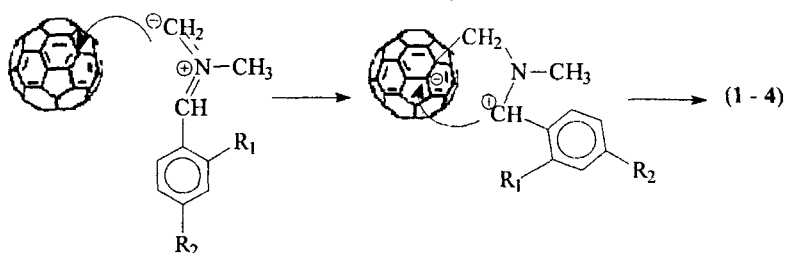
Реакцию фуллера C_{60} с сарказином и 3,7-диметил-1-(5-оксогексил)ксантином проводили в кипящем толуоле в аргоне, в результате которой также образуется фуллеренпирролидин (5):



Исходные вещества и продукты реакции (1 – 4) после проведения реакции разделяли колоночной хроматографией на SiO_2 , элюируя гексаном, а затем смесью гексан – толуол (1:1). При этом вначале выделяется исходный не вступивший в реакцию фуллерен C_{60} , а затем полученные фуллеренпирролидины.

Мы полагаем, что на первой стадии реакции происходит конденсация ароматического альдегида с N-метилглицином в результате нуклеофильного присоединения аминогруппы N-метилглицина по карбонильной группе альдегида. Далее в образовавшемся аддукте происходит отщепление воды, а затем декарбоксилирование с образованием азоида (A), который нуклеофильно атакует фуллереновое ядро по (6 – 6) – связи. В результате этого образуется пирролидиновый цикл:





Присоединение 3,7-диметил-1-(5-оксогексил)ксантина протекает по аналогичной схеме.

Известно, что присоединение по связи - (6 - 6) энергетически более выгодно, чем присоединение по связи - (5 - 6), так как в последнем случае происходит раскрытие сферы фуллерена. Таким образом, связь - (6 - 6) фуллерена диенофильна в реакциях [2+3] - циклоприсоединения.

Варьируя природу альдегида нам удалось получить различные фуллеренпирролидины (реакция 1). Кроме того, этот метод позволяет получить фуллеренпирролидины с заместителями в пирролидиновом и ароматическом циклах.

Полученные соединения (1 - 4) растворимы в толуоле, бензоле, хлорбензоле, немного в хлороформе, в четыреххлористом углероде и не растворимы в полярных растворителях: в спирте, в воде.

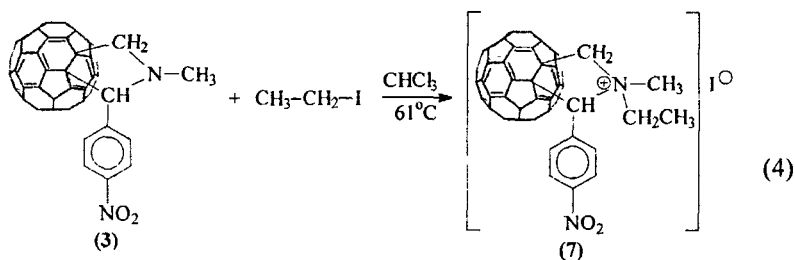
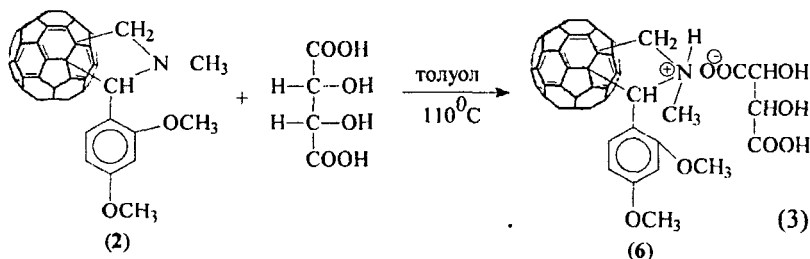
ИК- и УФ- спектры полученных соединений (1 - 4) показывает, что основные полосы поглощения для соединений (1 - 4) остаются, как и в фуллерене C_{60} , изменяется только их интенсивность. Однако вследствие нарушения симметрии фуллеренового ядра возникают и новые полосы, которые характерны только соединениям (1 - 4). В ИК - спектрах соединений (1 - 4) наблюдаются полосы поглощения (cm^{-1}) в области 2800 - 3000 (колебания связей - C-H в пирролидиновом цикле); 1600, 1580, 1500, 1450 (ароматическое ядро); 1070, 1030, 1275 - 1175 (1,4 - замещение в бензольном ядре); 800 - 860, 720 (деформационные колебания связей -C-N ароматического цикла); 1275 - 1175, 175 - 1125, 1070 - 1000, 1000-360 [1,2,4 - замещение ароматического цикла соединения (2)]; 1360 - 1310 (валентные колебания связи -C-N); 1375 (δ СН метильной группы).

В отличие от электронных спектров свободного фуллерена C_{60} электронные спектры соединений (1 - 4) характеризуются более интенсивным поглощением в области 390 - 410 нм, дополнительным поглощением 425 - 430 нм, которое характерно для (6 - 6) аддуктов и присутствует в спектрах всех фуллеренпирролидинов (1 - 4). Новая полоса поглощения при 425 - 430 нм относится к углеродному каркасу фуллерена C_{60} , так как он присутствует также в CH_2C_{60} и в окиси фуллерена, и по

видимому связано с искажением икосаэдрической структуры углеродного каркаса.

2. Синтез и изучение водорастворимых производных фуллерена C_{60}

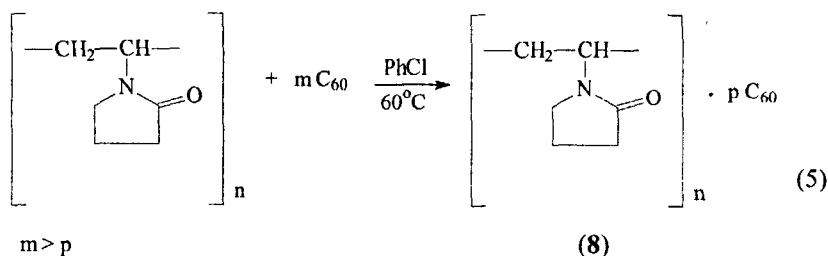
Для увеличения растворимости полученных соединений в воде необходимо было создать дополнительные гидрофильные центры как в пирролидиновом цикле, так и в соответствующем анионе. С этой целью мы провели реакцию соединения (2) с мезовинной кислотой с образованием соответствующего тартрата (6) пирролидиния и соединения (3) с йодалканами с образованием четвертичной аммониевой соли (7) (реакция 3 и 4)



Полученные соединения (6) и (7) растворимы в смеси вода – диметилсульфооксид (3:1), в отличие от соединения (2) и (3).

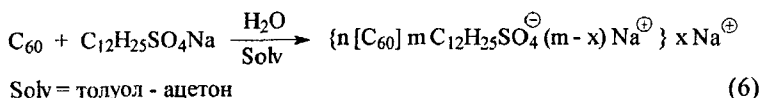
Известно, что для получения водорастворимых производных фуллерена C_{60} применяется метод комплексообразования и солубилизации различными водорастворимыми полимерами

Для получения водорастворимых производных фуллерена C_{60} мы использовали метод комплексообразования фуллерена C_{60} с поливинилпирролидоном (ПВП) (8), который не токсичен и используется в медицинской практике:



Мы полагаем, что образование комплекса (8) происходит в результате солюбилизации фуллерена C_{60} цепями ПВП и физического взаимодействия лактамной группы с фуллереновой сферой. Полученный комплекс (8) растворим в воде. Содержание C_{60} в комплексе достигает 1,6%. Комплекс (8) поглощает в УФ-области при 255 и 330 нм в воде и достаточно стабилен при комнатной температуре, но постепенно разрушается с течением времени в воде. При нагревании в воде при 80°C комплекс (8) разрушается в течение 70 часов полностью. Растворимость комплекса и содержание фуллерена C_{60} определяли как весовым, так и методом УФ-спектроскопии при 255 и 330 нм.

Другой метод увеличения растворимости фуллерена C_{60} в воде, разработанный нами, заключается в переводе его в коллоидное состояние с использованием стабилизатора – додецилсульфата натрия. Коллоидный раствор фуллерена C_{60} в воде был получен из смеси толуол – ацетон – вода в присутствии додецилсульфата натрия отгонкой органических компонентов. В процессе отгонки фуллерен C_{60} диспергируется в воде и стабилизируется додецилсульфатом натрия. Средний размер коллоидных частиц в водной среде, рассчитанный по методу спектра мутности, составляет 24 нм. Таким образом, были получены дисперсии с содержанием C_{60} 0,01 – 0,5 г/л, цвет которых при увеличении концентрации меняется от желтоватого до темно – коричневого.



Стабилизирующее действие молекул додецилсульфата натрия заключается, вероятно, в том, что они адсорбируются на поверхности фуллереновой сферы углеводородными радикалами, а их полярные группы образуют внешний слой препятствующей коагуляции. В водном растворе

происходит частичная диссоциация этих полярных групп, которые мешают коагуляции и в результате устойчивость частиц возрастает.

Таким образом, нами получены водорастворимые производные фуллерена C_{60} различными методами, которые могут представлять интерес для химии фуллеренов.

3. Изучение растворимости и спектров поглощения фуллерена C_{60} в различных органических растворителях

При выборе оптимальных условий синтеза, необходимо знать растворимость, а также особенности поведения и особенности взаимодействия фуллеренов в растворах органических растворителей. Поэтому в работе проводились исследования растворимости и спектров поглощения фуллерена C_{60} в различных органических областях в области 300 – 620 нм. Анализируя полученные результаты можно заметить ряд особенностей в характере спектра и растворимости фуллерена C_{60} в органических соединениях. Растворимость фуллерена C_{60} в ароматических соединениях зависит от природы растворителя и изменяется в соответствии с потенциалом ионизации растворителя в ряду монозамещенных производных бензола. Наблюдается такая зависимость, что чем меньше потенциал ионизации ароматического растворителя, тем выше растворимость фуллерена C_{60} в этом растворителе.

В УФ- спектре поглощения фуллерена C_{60} основные длины волн максимумов поглощения примерно совпадают, но имеются существенные отличия в молярных коэффициентах поглощения. Все ароматические растворители условно можно разделить на две группы. Первая группа ароматических растворителей с потенциалом ионизации (8,10-9,70 эВ) и вторая группа с потенциалом ионизации (7,60-8,10 эВ). Такое разделение связано с тем, что при низком значении потенциала растворителя (7,60 – 8,10 эВ) происходят изменения в спектрах поглощения фуллерена C_{60} , а именно появляется дополнительная полоса поглощения, которая усложняет картину спектра. В первой группе ароматических растворителей длины волн основных максимумов поглощения примерно одинаковы, но имеются отличия в молярных коэффициентах поглощения. К таким растворителям относятся бензол, толуол, хлорбензол, о-дихлорбензол, о-ксилол. Ко второй группе ароматических растворителей относятся 1-метилнафталин и N,N-диметиланилин. В этой группе растворителей кроме основных максимумов поглощения появляются новые полосы и максимумы поглощения, для 1-метилнафталина плечо при 415-445 нм, а для N,N-диметиланилина максимум при 515 нм, который совпадает с максимумом поглощения самого фуллерена (рис.1).

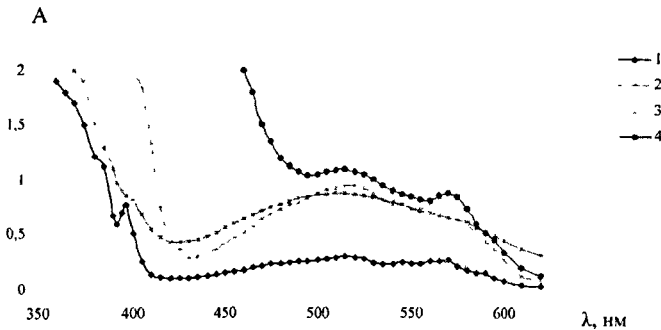


Рис.1. Спектры поглощения фуллерена C_{60} в различных растворителях.
 1- CCl_4 ($C = 3.16 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$); 2- N,N -Диметиланилин ($C = 1.875 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$);
 3- o -Ксилол ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$); 4- 1-Метилнафталин ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$)

Учитывая относительно низкие потенциалы ионизации этих растворителей, мы связываем эти новые полосы и максимумы поглощения с образованием комплексов переноса заряда (КПЗ) фуллерена C_{60} с этими растворителями. Образование КПЗ происходит в результате переноса электронной плотности с молекулы растворителя (донора) на фуллерен C_{60} (акцептор).

К третьей группе растворителей относятся неароматические растворители ТГФ, изооктан, CCl_4 . Растворимость фуллерена C_{60} в изооктане и ТГФ очень низкая, поэтому четко только фиксируется максимум поглощения при 327-328 нм. Остальные максимумы поглощения при такой концентрации очень незначительны. Растворы фуллерена C_{60} в ТГФ, в отличие от других растворителей, имеют другой цвет (бурый), что указывает на высокую агрегацию фуллерена C_{60} в ТГФ. Длины волн максимумов поглощения фуллерена C_{60} в CCl_4 примерно такие же, что и в ароматических углеводородах. Максимум поглощения для фуллерена C_{60} , который проявляется в области 326-340 нм, сдвигается на 14 нм в сторону больших длин волн при переходе от изооктана к N,N -диметиланилину.

Длины волн максимумов поглощения в области 395-400 нм, 515-517 нм и 568-570 нм мало зависят от природы растворителя. Таким образом, основные изменения в спектрах поглощения фуллерена C_{60} возникают при образовании КПЗ, когда растворитель имеет невысокий потенциал ионизации.

Поведение растворов фуллерена C_{60} в ДХБ несколько отличается от других растворов ароматических растворителей. Для растворов фуллерена C_{60} в o -дихлорбензоле (ДХБ) возникает явление агрегации молекул C_{60} , которое легко обнаруживается в спектрах поглощения фуллерена C_{60} в

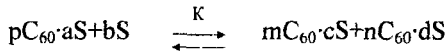
ДХБ. Зависимость оптической плотности фуллерена C_{60} в ДХБ не линейно, а с увеличением концентрации постепенно уменьшается.

Молярный коэффициент поглощения фуллерена C_{60} в ДХБ при 515 нм уменьшается от 1303 до 898 при увеличении концентрации от $1.26 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Эти изменения молярного коэффициента поглощения фуллерена C_{60} можно связать с агрегацией фуллерена C_{60} в ДХБ.

Агрегация фуллерена C_{60} в ДХБ обнаруживается другими способами. При резком встряхивании раствора фуллерена C_{60} в ДХБ оптическая плотность растворов резко возрастает при любой концентрации, но характер спектра в области 300-620 нм при этом не изменяется. Эти экспериментальные данные также говорят в пользу агрегации фуллерена C_{60} в ДХБ.

Аналогичный эффект проявляется при разбавлении растворов фуллерена C_{60} в ДХБ. При разбавлении раствора фуллерена C_{60} в два раза чистым ДХБ оптическая плотность уменьшается в два раза вследствие разбавления, но затем постепенно возрастает в течение 2-3 часов до определенного состояния, затем наступает стационарное состояние в пределах 0.5 часа, а потом снова уменьшается до нового стационарного состояния.

Зависимость оптической плотности раствора фуллерена C_{60} в ДХБ после разбавления этим растворителем можно объяснить следующим образом,



$p = m + n$, где p - количество молекул фуллерена в «старом» кластере; m, n - количество молекул фуллерена в «новых» кластерах.

$a + b = c + d$, где a - количество молекул ДХБ в «старом» кластере; c, d - количество молекул ДХБ в «новых» кластерах, b - количество молекул ДХБ, участвующих в разрушении «старого» кластера, S - растворитель ДХБ.

В начале после разбавления растворителем «старые» агрегаты - кластеры фуллерена C_{60} , содержащие несколько молекул фуллерена C_{60} постепенно разрушаются чистым ДХБ и возникают «новые» более мелкие кластеры, содержащие меньшее количество молекул фуллерена C_{60} . Вследствие увеличения количества частиц поглощение постепенно возрастает до тех пор, пока не возникает динамическое равновесие между растворителем и кластерами фуллерена C_{60} в растворе, при этом наступает небольшое по времени стационарное состояние. Затем вновь возникшие «новые» кластеры снова начинают агрегироваться, и оптическая плотность постепенно уменьшается до нового стационарного состояния, которое уже не изменяется во времени. Учитывая это, все спектры поглощения для фуллерена C_{60} в ДХБ регистрировали в стационарных условиях, когда изменение оптической плотности уже во времени не происходило.

Однако если кластеры фуллерена C_{60} в ДХБ разрушить механически, перемешивая интенсивно механической мешалкой раствор фуллерена C_{60} в ДХБ прямо в кювете, то оптическая плотность снова резко возрастает, а затем после перемешивания постепенно снова уменьшается до стационарного состояния. Следует отметить, что вновь возникшее стационарное состояние уже не совпадает с предыдущим состоянием. Оптическая плотность после сильного перемешивания становится несколько больше. По видимому, сильное перемешивание раствора приводит к увеличению сольватации со стороны растворителя, после чего молекулы фуллерена C_{60} слипаются в кластеры гораздо хуже (мешает растворитель), что и приводит к возрастанию оптической плотности и возникновению нового стационарного состояния.

Итак, фуллерен C_{60} хорошо растворяется в ДХБ (27 мг-мл^{-1}) и, по-видимому, образует более прочные кластеры и сольваты в этом растворителе, чем другие ароматические растворители (бензол, толуол, хлорбензол, о-ксилол). Учитывая также большую вязкость этого растворителя, по сравнению с выше перечисленными растворителями, разрушение этих кластеров в ДХБ, по видимому, происходит не мгновенно, а достаточно медленно, что мы и наблюдаем в оптических спектрах поглощения фуллерена C_{60} в ДХБ.

Таким образом, нами установлена взаимосвязь между растворимостью фуллерена C_{60} в ароматическом растворителе и потенциалом ионизации растворителя. Рассмотрены другие факторы, влияющие на растворимость фуллерена C_{60} в этих растворителях. Изучены спектры поглощения фуллерена C_{60} в различных органических растворителях. Показано влияние потенциала ионизации ароматического растворителя на характер спектра поглощения фуллерена C_{60} . Обнаружена и изучена по спектрам поглощения в видимой области агрегация фуллерена C_{60} в о-дихлорбензоле.

4. Изучение комплексообразования фуллерена C_{60} с ароматическими соединениями.

При растворении C_{60} в различных органических растворителях образуются соединения донорно-акцепторного типа фуллерена C_{60} и растворителя. В работе изучалось образование донорно-акцепторных комплексов фуллерена C_{60} с нафталином, 1-метилнафталином (в декалине), 2-этоксинафталином, фенантроном, N,N-диметиланилином и N,N-диэтиланилином в четыреххлористом углероде. Исследования проводились с помощью электронной спектроскопии. В ходе исследований было выявлено, что спектры комплексов C_{60} – ароматический донор в отличие от УФ- спектров свободного фуллерена C_{60} , характеризуются более интенсивным поглощением в области 390-410 нм, дополнительным поглощением при ~ 410 нм (характерное для углеродного каркаса) и

появлением полосы переноса заряда, которую можно обнаружить путем вычитания спектра C_{60} из спектра комплекса.

Увеличение интенсивности поглощения в области ~ 410 нм можно объяснить тем, что при образовании комплекса происходит искажение икосаэдрической структуры и частичное снятие запрета с запрещенных переходов.

Полосу переноса заряда удастся достаточно точно определить в случае сильных доноров (2-этоксинафталин, N,N-диметиланилин и N,N-диэтиланилин), в случае же с аренами (нафталином, фенантрен, 1-метилнафталин) она частично перекрывается поглощением самого фуллерена C_{60} и присутствует в виде плеча в области 410 – 450 нм.

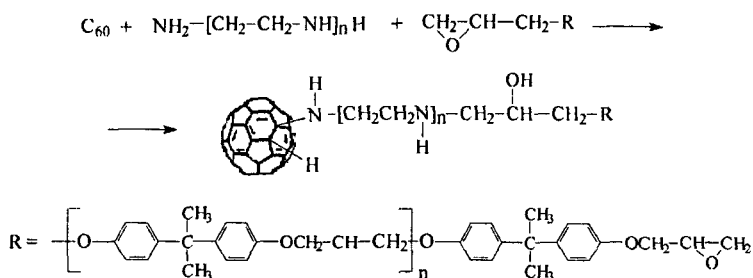
Для полученных комплексов была рассчитана константа равновесия. Расчеты проводили по уравнению Бенеша – Гильдебранда, при большом избытке одного из компонентов и предполагая взаимодействие в соотношении 1:1. В случае, когда один из компонентов комплекса поглощает при используемой длине волны, для расчета применяли уравнение Кетелара.

Графики, получаемые при расчете констант комплексообразования, имеют прямолинейный вид, что говорит об образовании комплекса состава 1:1. Константы комплексообразования фуллерена C_{60} с ароматическими донорами изменяется в пределах 0,58 – 0,68. Таким образом, комплексы ароматических соединений с фуллереном C_{60} слабые, так как определенные константы комплексообразования меньше единицы. При нагревании эти комплексы будут легко разрушаться.

5. Область практического использования фуллерена C_{60} и его модифицированных производных

В работе проводилась оценка взаимодействия фуллерита (C_{60}/C_{70}) с полимерами. Для оценки взаимодействия фуллерита с полимерами, его вводили в эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20, отверждаемый полиэтиленполиамином (ПЭПА).

Как известно фуллерен является акцептором и вступает в реакцию с нуклеофильными реагентами. Молекула ПЭПА в своем составе содержит NH_2 - группу, посредством которой она может образовывать связь с молекулой C_{60} . В связи с этим схема взаимодействия, будет иметь следующий вид:



Полученные данные ИК – спектроскопии не противоречат нашим предположениям. В ИК - спектрах эпоксидных композиций, содержащих фуллерит наблюдаются полосы, которые можно отнести к полосам поглощения C_{60} и композиции ЭД-20 + ПЭПА. Молекула C_{60} характеризуется четырьмя полосами ИК – поглощения 528 см^{-1} , 576 см^{-1} , 1180 см^{-1} , 1428 см^{-1} . В спектрах композиции полоса поглощения при 1428 см^{-1} исчезает, а интенсивность полос при 528 см^{-1} , 576 см^{-1} и 1180 см^{-1} уменьшается. Помимо этого появляются полосы поглощения в области $1380-1248\text{ см}^{-1}$, по-видимому, соответствующие колебаниям связи C-N, образовавшейся между молекулой C_{60} и NH_2 -группой ПЭПА.

В результате исследований было установлено, что введение фуллерита в эпоксидную композицию, по данным ТГА, снижает начальные температуры термоллиза на 20°C , увеличивает выход карбонизованного остатка после завершения основной стадии деструкции и сдвигает максимум потерь массы в область больших температур (рис.2).

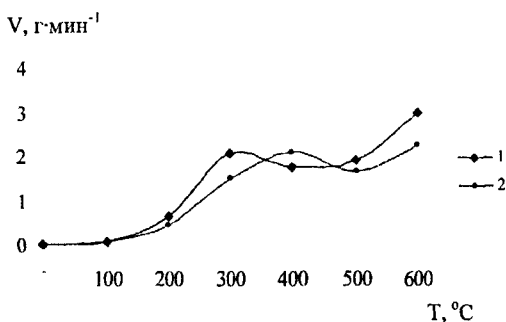


Рис. 2. Скорости потери массы

1- ЭД-20 + 10% ПЭПА; 2 - ЭД-20 + 10% Фуллерита + 10% ПЭПА.

Для оценки влияния модификатора на формирование трехмерной сетчатой структуры в процессе отверждения эпоксидного олигомера проведен анализ кинетики тепловыделений. Процесс отверждения

эпоксидного олигомера ПЭПА экзотермичен, время гелеобразования составляет 35-40 мин., максимальная температура 122°C . Добавление фуллерита в композицию снижает максимальную температуру саморазогрева реакции со 120°C до 21°C , что также подтверждает химическое взаимодействие добавки с эпоксидным олигомером и отвердителем. Материалы, содержащие фуллерит, характеризуются меньшей плотностью (1181 кг/м^3) по сравнению с исходными (1562 кг/м^3).

Таким образом, было определено, что фуллерит изменяет механизм разложения полимерной матрицы, способствуя повышению термостойкости, выхода карбонизованного остатка, снижению горючести. Фуллерит оказывает влияние на формирование трехмерной сетчатой структуры и процесс отверждения, снижая максимальную температуру реакции отверждения со 120°C до 21°C .

Кроме фуллеренсодержащих полимеров, были получены диацетат целлюлозные пленки, модифицированные фуллереном C_{60} . На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что растворы фуллерена в ксилоле хорошо смешиваются с водо-ацетоновыми растворами диацетата целлюлозы, при этом получают однородные пленки.

Обнаружено, что введение воды в ацетоновые растворы диацетата целлюлозы приводит к значительному увеличению пористости мембран, при введении ксилола и особенно фуллерена в водо-ацетоновые растворы диацетата целлюлозы пористость пленок увеличивается.

Таким образом, с помощью добавок ксилола и фуллерена можно регулировать пористую структуру мембран в значительных пределах и использовать их для ультрафильтрации биологических систем и промышленных стоков.

Отдельные представители синтезированных нами соединений (3, 4, 8) были испытаны на биологическую активность. Исследования проводились на кафедре биохимии Саратовского государственного медицинского университета и Рос НИПЧИ «Микроб» (г. Саратов). Полученные результаты позволяют отметить, ингибирование активности лактатдегидрогеназы (ЛДГ) исследуемыми соединениями. В большей степени ингибирование активности ЛДГ происходит при участии соединения 4, по сравнению с 3 и 8. При этом было выявлено увеличение ингибирования скорости и активности фермента при увеличении концентрации в случае соединения 3. В случае увеличения концентрации соединения 4 и комплекса ПВП- C_{60} наблюдается обратная зависимость, увеличение концентрации соединений приводит к уменьшению ингибирования и активности фермента.

Кроме этого было выявлено влияние фуллеренпирролидинов 3, 4 и комплекса ПВП- C_{60} на структурно-функциональные изменения биологических мембран. Полученные данные показывают, что исследуемые соединения увеличивают мембранную проницаемость для

аланинаминотрансферазы, проявляют гипергликемические эффекты, увеличивают содержание холестерина в крови.

Исследования антифаговой активности синтезированных фуллеренпирролидинов выявили биологическую агрессию соединения (7) и (3) по отношению к кишечному фагу T4, при этом более высокую активность проявляет соединение (7), по сравнению с фуллереном C_{60} .

Выводы

1. Разработаны методы синтеза фуллеренпирролидинов с различными заместителями в пирролидиновом цикле, на основе замещенных бензальдегидов, N-метилглицина и фуллерена C_{60} .
2. Получены водорастворимые производные фуллерена C_{60} на основе синтезированных фуллеренпирролидинов, поливинилпирролидона и дисперсий фуллерена C_{60} с поверхностно-активными веществами.
3. Методом спектрофотометрии изучены растворы фуллерена C_{60} в 10 различных органических растворителях в области 300 – 620 нм. Проведен сравнительный анализ спектров фуллерена C_{60} в этих растворителях и обнаружена агрегация фуллерена C_{60} в о-дихлорбензоле.
4. Созданы полимерные композиции на основе эпоксидиановых олигомеров модифицированные фуллеритом (C_{60}/C_{70}). Установлено, что фуллерит влияет на разложение полимерной матрицы, способствуя повышению термостойкости композита.
5. Получены пленки из диацетат целлюлозы модифицированные фуллереном C_{60} . Показано, что фуллерен C_{60} увеличивает пористость диацетат целлюлозных мембран.
6. Изучена биологическая активность синтезированных фуллеренпирролидинов и комплекса поливинилпирролидона с фуллереном C_{60} . Среди синтезированных соединений выявлены соединения, обладающие антифаговой активностью и проявляющие ингибирующее влияние на лактатдегидрогеназу. Исследованные соединения влияют на проницаемость клеточных мембран. Фуллерен C_{60} способен конкурировать с холестерином за включение в структуру клеточных мембран.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Логинова Н.Ю., Панова Л.Г., Гунькин И.Ф. Использование фуллерита (C_{60}/C_{70}) в качестве модификатора эпоксидиановых олигомеров// ЖПХ.- 2002.-Т.75.-№1.- С.135-137.

2. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф. Реакции [2+3]-циклоприсоединения к фуллерену C_{60} . Синтез фуллеренпирролидинов// Журнал общей химии.- 2004.-Т.74.-№10.-С.1695-1697.
3. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф., Целуйкин В.Н. Синтез и изучение свойств водорастворимых производных фуллерена C_{60} // ЖПХ.-2006.-Т.79.-№6.-С.1011-1013.
4. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф. Влияние природы органического растворителя на характер спектра поглощения фуллерена C_{60} // Журнал общей химии.- 2006.-Т.76.-№12.-С.2000-2002.
5. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф. Агрегация фуллерена C_{60} в о-дихлорбензоле// Журнал общей химии.-2006.-Т.76.-№12.-С.2003-2004.
6. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф. Технология выделения фуллеренов C_{60} и C_{70} //Актуальные проблемы электрохимической технологии: Сборник статей молодых ученых.- Саратов: Изд-во СГТУ.- 2000.- С. 181-182.
7. Логинова Н.Ю., Панова Л.Г., Гунькин И.Ф. Исследование взаимодействия компонентов в эпоксидных композициях // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология «Композит – 2001»: Сборник докл. межд. конф. - Саратов: Изд-во СГТУ.- 2001.- С. 87-89.
8. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф. Синтез пирролидиновых соединений фуллерена C_{60} // Современные электрохимические технологии СЭХТ-2002: Сборник статей по материалам Всероссийской конф.-Саратов: Изд-во СГТУ.-2002.-С. 181-182.
9. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф., Денисова Г.П. Получение диацетат целлюлозных ультрафильтрационных мембран, наполненных фуллереном C_{60} //Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология «Композит – 2004»: Сборник докл. межд. конф. - Саратов: Изд-во СГТУ.- 2004.- С. 385-390.
10. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф., Бородулин В.Б., Плотников О.П., Виноградова Н.А. Изучение влияния фуллерена C_{60} и его производных на бактериофаг T4 и на активность лактатдегидрогеназы// Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвузовский сборник научных трудов.- Саратов: Изд-во СГУ.- 2005.- С. 68-69.
11. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф., Денисова Г.П. Электрофизические свойства модифицированных фуллереном диацетат целлюлозных мембран//Актуальные проблемы электрохимической технологии: Сборник статей молодых ученых. - Саратов: Изд-во СГТУ.- 2005.- С. 154-157.
12. Логинова Н.Ю., Панова Л.Г., Гунькин И.Ф. Влияние фуллеренов C_{60} и C_{70} на горючесть эпоксидных композиций //Проблемы теоретической и

- экспериментальной химии: Тез.докл. XI Всерос. студенческой науч. конф.- Екатеринбург: Изд-во Уральск. гос. ун-та.- 2001.- С. 136.
13. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф. Взаимодействие фуллерена C_{60} с калиевой солью п-аминобензойной кислотой//Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез.докл. III Всерос. конф.- Саратов: Изд-во СГУ.- 2001.- С. 123.
14. Логинова Н.Ю., Панова Л.Г., Гунькин И.Ф. Исследования взаимодействия фуллерита с полимерами// Тез.докл. XV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2001». Успехи в химии и химической технологии.- Москва.-2001.-Т. XV.-№2.-С.92-93.
15. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф. Синтез водорастворимых фуллеренпирролидинов// Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез.докл. IV Всерос. конф.- Саратов: Изд-во СГУ.- 2003.- С. 86.
16. Логинова Н.Ю., Гунькин И.Ф. Синтез новых фуллеренпирролидинов// Тез.докл. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.- Казань.- 2003.-С.32.

Подписано в печать 30.04.2007 г. Заказ № 46 . Тираж 100 экз. Печ. л. 1,0
Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография РПК «Политехник»
Волгоградского государственного технического университета.
400131, г. Волгоград, ул. Советская, 35