

ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНА С Gd: ЭКСТРАКЦИЯ НА РАЗНЫХ ТИПАХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ

В.И. Елесина^{1,2}, Г.Н. Чурилов^{1,2}, Н.Г. Внукова^{1,2}, Н.С. Николаев¹

¹ ИФ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

*² Сибирский федеральный университет
г. Красноярск, Россия, churilov@iph.krasn.ru*

В работе приводятся сравнительные характеристики результатов жидкостной экстракции фуллеренов из фуллеренсодержащей углеродной сажи с Gd, полученной методом распыления графитовых электродов в плазме дугового ВЧ-разряда кГц-диапазона частот, выделенных на двух типах экстракционных устройств: разработанном нами экстракторе, обеспечивающем механо-активационное воздействие на компоненты обрабатываемой смеси веществ, и на экстракторе по методу Сокслета (без механического перемешивания фаз). Эндометаллофуллерены с Gd на нашем экстракторе были выделены впервые. Показана зависимость полноты экстракции и фракционного состава фуллереновых смесей от типа экстракционного устройства. Найдены условия экстракции, при которых на экстракторе с механо-активационным воздействием за короткое время можно выделить наибольшее количество фуллерена C₈₄, иных высших фуллеренов и эндометаллофуллеренов с Gd.

Фуллерены и эндометаллофуллерены (ЭМФ) – основа для разработки новых высокотехнологичных материалов [1]. Полигидроксिलированные фуллерены на основе ЭМФ с Gd обладают высокой биосовместимостью и широким спектром биологической активности, что делает их перспективными для создания медицинских и фармакологических препаратов: радиопротекторов, антиоксидантов, противоопухолевых агентов и т.д. В этой области интересно изучение биологических эффектов фуллеренолов $Gd@C_{82}O_x(OH)_y$, поскольку наблюдается зависимость состава фуллеренола от характера модификации поверхности фуллерена $Gd@C_{82}-C_{2v}$. Для того, чтобы проводить подобные исследования необходимо значительное количество ЭМФ. Анализ литературы показывает отсутствие эффективных методик их выделения. Весьма ограничено число работ, направленных на установление закономерностей процессов выделения ЭМФ, как и закономерностей использования при экстракции разных типов оборудования. Вместе с тем, конструкция экстракционного аппарата влияет на степень превращения (конверсию) и избирательность процесса. Скорость разделения зачастую определяет производительность всего экстракционного процесса. В экстракторе по методу Сокслета полная экстракция занимает весьма значительное время. Большинство экстракторов с механическим воздействием, кроме указанного, также характеризуются неравномерностью протекания процесса, высоким расходом экстрагента. Используемый нами Экстрактор лишен таких недостатков, его конструкция описана в работе [2].

Цель данной работы – найти условия экстракции, при которых можно быстро выделить наибольшее количество ЭМФ из фуллеренсодержащей углеродной сажи (сажи).

Для выделения фуллеренов нами выбран метод жидкостной экстракции, отличающийся низкой температурой проведения процесса, возможностью подбора высокоселективных экстрагентов. При выделении использовались разработанный нами экстрактор с механо-активационным воздействием, позволяющий выделить фуллерены из тонкого слоя, существенно сокращая продолжительность процесса экстракции (Экстрактор), а также, для проведения сравнительного анализа, – экстрактор по методу Сокслета (аппарат Сокслета).

Располагая Экстрактором, показавшим свою эффективность [2], у нас возникло предположение, что на нем можно выделять фуллерены, используя в качестве экстрагента более дешевый и менее опасный – толуол. С целью проверки данного предположения были выделены фуллерены и ЭМФ с Gd из сажи, полученной методом распыления графитовых электродов в плазме дугового ВЧ-разряда [3]. В электродах (графитовые стержни ТУ 3497-001-51046676-2008, диаметр 6 мм, длина 100 мм) высверливалось осевое отверстие диаметром 3 мм, которое заполнялось смесью порошков графита и Gd_2O_3 (1:1). Стержни предварительно отжигались в вакууме при температуре 1800 °С. Вся сажа делилась на 2 равные части, каждая из которых обрабатывалась толуолом при комнатной температуре в обоих устройствах. Экстракция фуллеренов в аппарате Сокслета производилось по стандартной технологии. Слив раствора фуллеренов осуществлялся однократно. Для проведения экстракции на Экстракторе из сажи и экстрагента (100 мл на 1 г)

готовилась суспензия, которая подавалась в Экстрактор, механически перемешивалась вращающимися лопастями и тонким слоем распределялась по внутренней поверхности фильтровальной гильзы, где находится граница раздела фаз. Под действием центробежной силы радиальный поток экстрагента растворял и выносил фуллерены наружу. Слив раствора фуллеренов осуществлялся постепенно, в 2-3 этапа. Это делалось для того, чтобы посмотреть состав смеси, выделившейся в начале экстракции, в процессе либо в конце экстракции (получилось 3 экстракта, отличающихся по интенсивности окраса). Для проверки воспроизводимости результатов экстракции на каждом устройстве эксперименты по выделению проводились три раза. Время, затраченное на выделение фуллеренов на Экстракторе составило 15 мин., а на аппарате Сокслета, – до 18 ч. Все полученные на обоих устройствах фуллереновые смеси фильтровались, экстрагент отгонялся на роторном испарителе RV 8 ИКА. Далее осуществлялось их разделение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent 1200 Series с колонкой Cosmosil Buckyprep-M (10 мм × 250 мм). В качестве элюента использовался толуол (скорость потока – 1,6 мл/мин). Количественное содержание фуллеренов разного типа в экстракте оценивалось по ВЭЖХ хроматограммам. Относительное содержание каждой компоненты в смеси было рассчитано путём нормализации площади каждого пика относительно общей площади всего спектра на хроматограмме. Для этого был использован специально разработанный программный алгоритм, который проводил численное интегрирование спектра методом трапеций, используя линейное приближение для учёта фона. Также все полученные экстракты с ЭМФ были

проанализированы методом атомно-эмиссионной спектроскопии, пользуясь методикой [4] производился расчет количества образовавшихся ЭМФ с Gd.

Поскольку содержание фуллеренов, выделенных толуолом с использованием обоих устройств в среднем составило незначительное количество (1,3 вес.%), а анализ содержания металла во всех смесях методом атомно-эмиссионной спектроскопии не позволил установить наличие Gd, была проведена последующая экстракция фуллеренов более сильным растворителем – дисульфидом углерода. Для этого сажи, оставшиеся после обработки толуолом, были высушены и повторно обработаны как в аппарате Сокслета, так и Экстракторе. Полученные экстракты были отфильтрованы, разделены и исследованы по аналогичной вышеуказанной методике. Результаты показали, что дисульфидом углерода из саж, обработанных толуолом, с использованием аппарата Сокслета было выделено 0,74 вес.% фуллеренов (2,2 вес.% ЭМФ), а с использованием Экстрактора – 1,2 вес.% (3,26 % C₈₄; 3,1 вес.% ЭМФ). Результаты ВЭЖХ представлены на рисунке и в таблице.

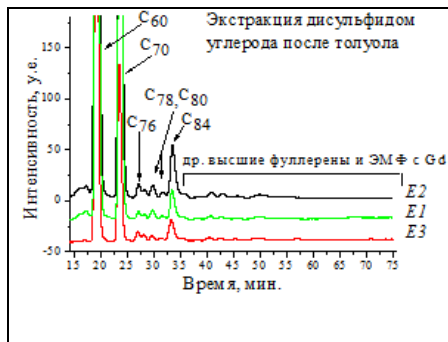


Рис. Типичные общие хроматограммы фуллереновых смесей, полученных из саж, сначала обработанных толуолом, затем повторно обработанных дисульфидом углерода в Экстракторе: (E1) – первый экстракт, самый насыщенный по цвету; (E2) – второй экстракт, менее насыщенный по цвету; (E3) – третий, слабоокрашенный экстракт.

Относительное содержание фуллеренов разного вида
в экстрактах, %.

экстрагент	устройство	экстракт	тип фуллерена			
			C ₆₀	C ₇₀	C _x (70<x≤84)	C _k (k >84) + ЭМФ с Gd
дисульфид углерода после толуола	Экстрактор	E1	64,04	29,83	3,37	2,76
		E2	67,1	27,49	3,47	1,94
		E3	60,74	22,72	6,36	10,18
	аппарат Сокслета	S	55,10	28,40	11,10	5,40

Стандартное отклонение значений измерений составляло ±0,04 – ±0,06.

Использование толуола при выделении ЭМФ с Gd на обоих экстракционных устройствах оказалось не эффективным, ЭМФ вообще выделены не были. Общее количество выделенных фуллеренов низкое, что может быть объяснено спецификой сажи, содержащей металл. Вместе с тем, при повторном выделении фуллеренов из той же сажи на Экстракторе дисульфидом углерода получилось не только выделить такое же количество смеси фуллеренов (1,2 вес.%), но и в ее составе получить высшие фуллерены и ЭМФ. Экстрактор позволил получить значительные количества C₈₄ (3,26 %) и иных высших и ЭМФ с Gd (10,18 %), их содержит третий, последний по времени выхода и менее окрашенный экстракт (E3).

Подводя итоги можно отметить, что при выделении фуллеренов C₆₀ и C₇₀ выгодно использовать экстрактор по методу Сокслета, тогда как при выделении высших фуллеренов и ЭМФ – Экстрактор с механо-активационным

воздействием. Использование на Экстракторе дисульфида углерода позволило быстро образовывать растворы, значительно обогащенные высшими фуллеренами и ЭМФ.

Сущность влияния конструкции Экстрактора на результаты выделения нами видится в определенной взаимосвязи физических и химических факторов, необходимых для успешного протекания процессов. Конструкция аппарата является средством воздействия на эту взаимосвязь путем изменения скорости отдельных физических и химических стадий процесса (регулирование скорости вращения, перемешивание, совмещение процесса выделения с фильтрацией и т.д.), что очень важно. Как показали результаты, механическое воздействие позволяет увеличить коэффициент массоотдачи от поверхности частиц к экстрагенту, что существенно сокращает время экстракции и исключает повторную сорбцию. Таким образом, можно определить условия экстракции, при которых за короткое время получается смесь, в значительной степени обогащенная высшими фуллеренами и ЭМФ. Полученные результаты имеют важное значение, позволят проводить выделение ЭМФ с Gd с большей эффективностью.

Авторы благодарят Дудника А.И., Осипову И.В. за проведение синтеза сажи и атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием оборудования Kirensky Institute of Physics FRC KSC SB RAS.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19003.

Литература

1. Wang, L. A multiple gadolinium complex decorated fullerene as a highly sensitive T1 contrast agent / L. A Wang, X. Zhu, X. Tang [et al.] // Chemical Communications. – 2015. – Vol. 51 (21). – Pp. 4390–4393.
2. Churilov, G. N. Ultrafast method of fullerenes extraction from carbon condensate / G. N. Churilov, V. I. Elesina, A. I. Dudnik [et al.] // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2019. – Vol. 27 (3). – Pp. 225–232.
3. Churilov, G. N. Plasma Synthesis of Fullerenes / G. N. Churilov // Instruments and Experimental Techniques. – 2000. – Vol. 43 (1). – Pp. 1-10.
4. Churilov, G. N. Express analysis of endohedral fullerenes amount contained at fullerene mixture / G. N. Churilov, A. A. Popov, U. E. Guliaeva [et al.] // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2016. – Vol. 7 (1). – Pp. 140–145.