

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПЛЕНОК Фуллерена C₆₀

УДК 544.032.1
DOI: 10.17816/RCF15242-45

© **В.В. Ильин, Л.Б. Пиотровский**

ФГБНУ «Институт экспериментальной медицины», Санкт-Петербург, Россия

Для цитирования: Ильин В.В., Пиотровский Л.Б. Исследование стабильности пленок фуллерена C₆₀ // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. – 2017. – Т. 15. – № 2. – С. 42–45. doi: 10.17816/RCF15242-45

Поступила в редакцию 25.04.2017

Принята к печати 05.06.2017

Ключевые слова:

фуллерен; высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ); УФ-спектроскопия.

Резюме

Цель работы заключалась в исследовании стабильности фуллерена C₆₀ при облучении видимым светом в токе воз-

духа. Изучены пленки фуллерена толщиной 100 нм. Анализ результатов осуществлялся методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и УФ-спектроскопии. Оказалось, что при удельной мощности облучения (*W*) анализируемых пленок 70 мВт/см² в течение 300 часов и одновременном прокачивании воздуха в значительном количестве образуются продукты окисления и полимеризации фуллерена.

THE STUDY OF THE STABILITY OF FULLERENE C₆₀ FILMS

© *V.V. Ilyin, L.B. Piotrovskii*

Dept. of Neuropharmacology, Institute of Experimental Medicine, St Petersburg

For citation: Ilyin VV, Piotrovskii LB. The study of the stability of fullerene C₆₀ films. *Reviews on Clinical Pharmacology and Drug Therapy*. 2017;15(2):42-45. doi: 10.17816/RCF15242-45

Received: 25.04.2017

Accepted: 05.06.2017

◆ **Keywords:** fullerene; HPLC; UV spectroscopy.

◆ **Abstract.** The aim of this work was to study the stability of fullerene C₆₀ upon irradiation by visible light in air flow. The fullerene film with thickness of 100 nm are studied. Analysis of the results was performed by HPLC and UV

spectroscopy. It appeared that under experimental conditions the stability of the fullerene is low. When specific power of irradiation of the analyzed films *W* = 70 mW/cm² for 300 hours and simultaneously pumping the air, the products of oxidation and polymerization of fullerenes are formed.

Пристальное внимание исследователей в последние 30 лет привлекают фуллерены, особенно фуллерен C₆₀ [1, 2]. Одним из его важных свойств является способность молекул фуллерена при облучении видимым светом переводить молекулы кислорода из основного триплетного состояния в возбужденное синглетное [3, 4]. В свою очередь, высокая активность молекул синглетного кислорода позволяет его использовать в целях борьбы с микроорганизмами и вирусами [3, 5]. В частности, это может найти применение для обеззараживания воздуха в закрытых помещениях. Целесообразность использования фуллерена C₆₀ для подобного обеззараживания в первую очередь зависит от его стабильности. Данная работа посвящена исследованию пленок C₆₀, подверженных воздействию светового облучения и воздушного потока.

В работе анализировался фуллерен C₆₀, сублимированный в вакууме на стеклянные пластины.

Толщина пленки фуллерена — 100 нм. Пластины помещались в специальную камеру, позволяющую одновременно проводить облучение видимым светом и продувать воздух. Свет подавался от лампы накаливания, а продувку обеспечивал водоструйный насос. Так как от лампы накаливания происходило тепловое излучение, то систему специально охлаждали, поддерживая температуру 30 °С. Скорость прокачки воздуха составляла 100 л/ч. Весь эксперимент длился 300 часов, поэтому суммарный объем воздуха, прошедшего через систему, оказался 30 м³.

Предварительно был проанализирован спектр света, излучаемый лампой накаливания FL-500 и проходящий сквозь стеклянную пластину. Эксперимент показал, что на фуллерен падает свет с длиной волны (λ) > 350 нм. С помощью измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2н проведен опыт по оценке мощности излучения лампы

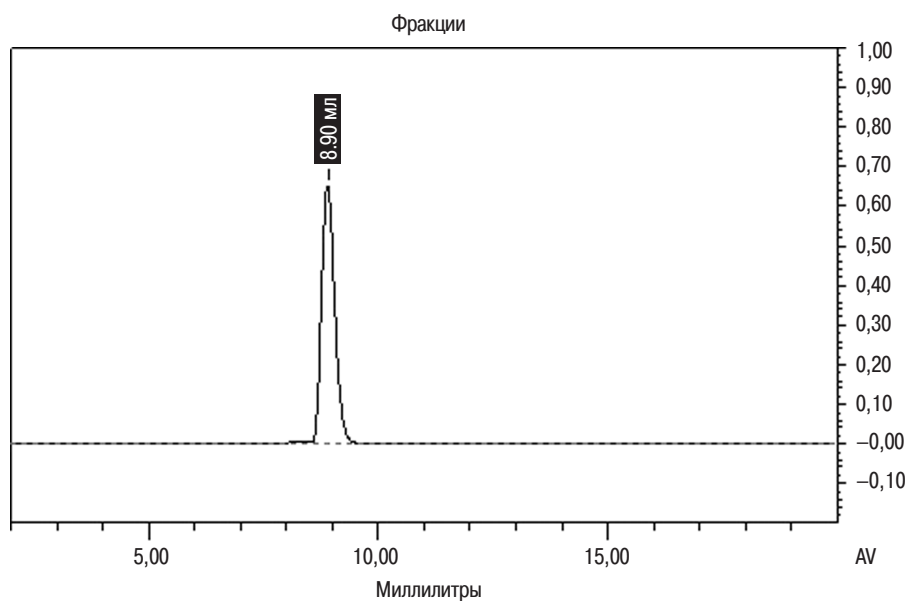


Рис. 1. Хроматограмма исходного фуллерена. Колонка triart C-18, подвижная фаза — толуол

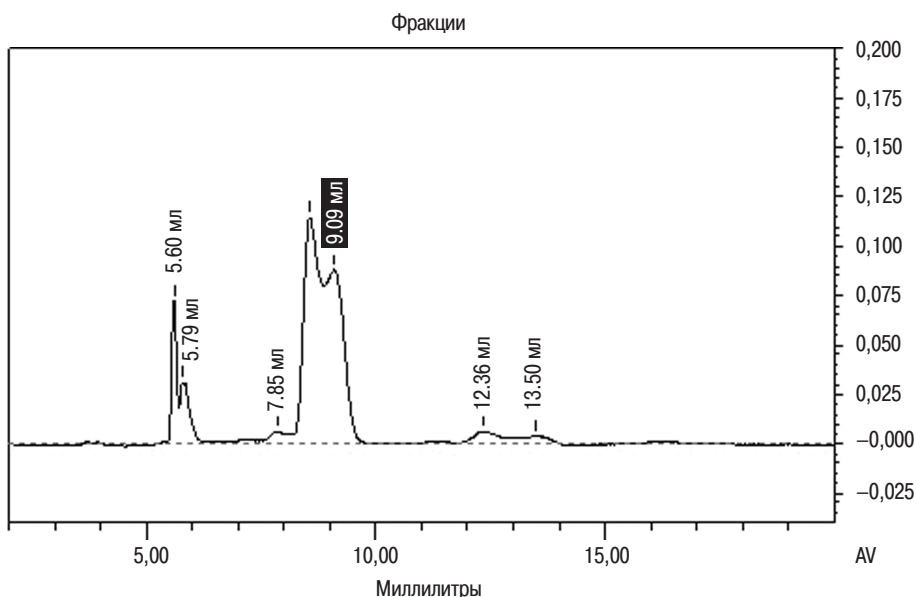


Рис. 2. Хроматограмма фуллерена после обработки. Колонка triart C-18, подвижная фаза — толуол

накаливания. Оказалось, что в условиях эксперимента удельная мощность излучения (W) составила 70 мВт/см^2 .

По окончании облучения и продувки воздухом C_{60} анализировался методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для этого сублимированный фуллерен был смыт с пластин толуолом. На представленных хроматограммах хорошо видны изменения, произошедшие с фуллереном C_{60} в пленке: а) фуллерен до эксперимента (рис. 1); б) фуллерен после эксперимента (рис. 2).

Из рисунков видно, что после эксперимента раствор становится многокомпонентным. Таким образом, в результате продувки воздухом и облучения светом с фуллереном происходят химические превращения. На второй хроматограмме, кроме пика

фуллерена, видно еще три пика большой интенсивности и три пика малой интенсивности. Пики, расположенные левее пика фуллерена, соответствуют более полярным молекулам (их объем удерживания меньше). Чем больше объем удерживания на хроматограмме, тем молекулы веществ менее полярны. Можем предположить, что полярные молекулы соответствуют продуктам окисления фуллерена кислородом воздуха. Возможные молекулярные структуры продуктов окисления представлены на рис. 3.

Отметим, что смыть толуолом всю пленку с пластины не получилось. После упаривания толуольного экстракта оказалось, что с пластины смыто $0,2 \text{ мг}$ вещества. В то же время с неэкспонированной в камере пластины смывается $0,4 \text{ мг}$ фуллерена. То есть в результате химических превращений формируют-

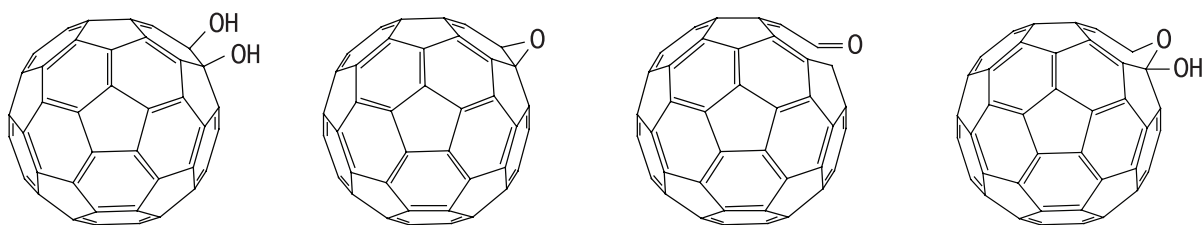


Рис. 3. Продукты окисления фуллерена

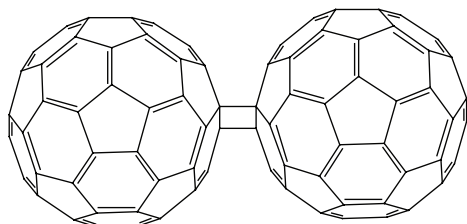


Рис. 4. Димер фуллерена

ся как растворимые, так и нерастворимые в толуоле продукты. Нерастворимая фракция составляет 50 % от массы исходного фуллерена. Ее хорошо видно на стеклянной подложке невооруженным взглядом.

Можем предположить, что нерастворимая пленка представляет собой смесь продуктов полимеризации фуллерена. Действительно, было показано [6], что видимый свет инициирует полимеризацию фуллерена. В результате фотополимеризации происходит [2 + 2] циклоприсоединение, при котором формируются циклобутановые фрагменты, соединяющие фуллереновые мономерные звенья. В работе [6], например, фотополимеризацию фуллерена исследуют методом Рамановской спектроскопии. Отметим, что димер фуллерена в толуоле растворим. Вполне возможно, что один из минорных пиков с большим временем удерживания на рис. 2 соответствует продукту димеризации фуллерена (рис. 4).

Также проведен анализ методом УФ-спектроскопии. Исследованы пленки фуллерена толщиной

64 и 94 нм в диапазоне поглощения света с длиной волны 280–680 нм. Известно, что раствор фуллерена C_{60} (например, в гексане) имеет максимумы поглощения на длинах волн 330, 400–410 и около 600 нм. Из спектров пленок видно, что максимумы поглощения смещаются в длинноволновую область: 345, 435, 615 нм. Если сравнивать спектры образцов до обработки в камере и после обработки, то можно отметить следующее. Во-первых, спектры имеют несколько точек пересечения. Во-вторых, экстремумы (максимумы и минимумы) в спектре образца после обработки становятся менее выраженными, нежели до обработки. Спектр пленок становится как бы сглаженным.

Таким образом, результаты спектроскопии поглощения также свидетельствуют, что в результате продувки воздухом и облучения светом фуллереновые пленки изменяются во времени. Эти данные согласуются с результатами хроматографии: пленки неустойчивы к условиям обработки, что приводит к образованию побочных продуктов. При переходе к более толстой пленке (от 64 к 94 нм) разница в спектрах становится заметнее (рис. 5 и 6).

ВЫВОДЫ

Пленка фуллерена подверглась воздействию светового облучения в токе воздуха. Облучение проводилось светом с длиной волны >350 нм и

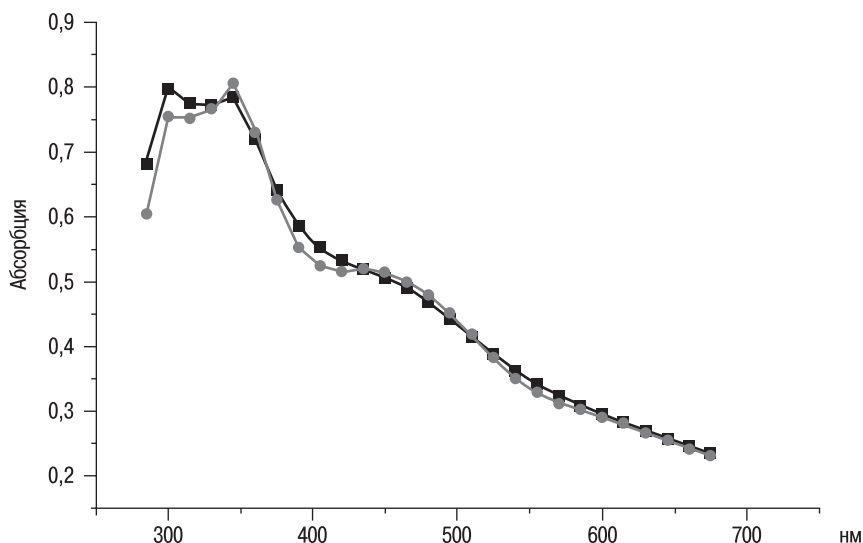


Рис. 5. Спектры поглощения пленок фуллерена до (—●—) и после (—■—) обработки в камере. Толщина пленки — 64 нм

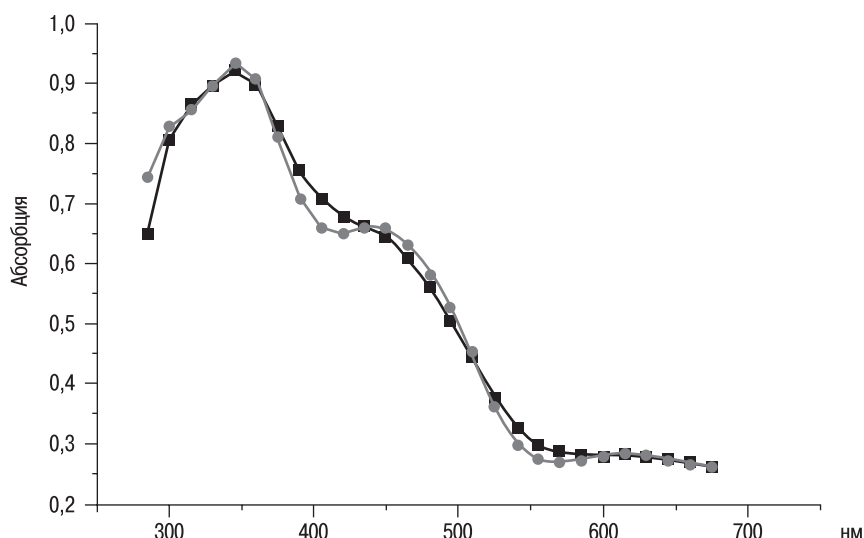


Рис. 6. Спектры поглощения пленок фуллерена до (—●—) и после (—■—) обработки в камере. Толщина пленки — 94 нм

удельной мощностью 70 мВт/см². Эксперимент длился 300 часов при температуре 30 °С. За это время прокачен воздухом объемом 30 м³. Методами ВЭЖХ и УФ-спектроскопии установлено, что в таких условиях стабильность фуллерена низкая. Предполагается, что фуллерен претерпевает окисление и полимеризацию.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

- Hirsch A. Principles of fullerene reactivity. *Topics in Current Chemistry*. 1999;199:1-65. doi: 10.1007/3-540-68117-5_1.
- Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., и др. Фуллерены. – М.: Экзамен, 2005. [Sidorov LN, Yurovskaya MA, Borshchevskii AY, et al. Fullerenes. Moscow: Examen; 2005. (In Russ.)]
- Пиотровский Л.Б., Белоусова И.М., Данилов О.Б., и др. Фуллерены: фотодинамические процессы и новые подходы в медицине. – СПб.: Роза мира, 2005. – 139 с. [Piotrovskii LB, Belousova IM, Danilov OB, et al. Fullerenes: Photodynamic processes and new approaches in medicine. Saint Petersburg: Rosa mira; 2005. 139 p. (In Russ.)]
- Kong L, Zepp RG. Production and consumption of reactive oxygen species by fullerenes. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2012;31(1):136-143. doi: 10.1002/etc.711.
- Zarubaev VV, Belousova IM, Kiselev OI, et al. Photodynamic inactivation of influenza virus with fullerene C₆₀ suspension in allantoic fluid. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2007;4:31-35. doi: 10.1016/j.pdpdt.2006.08.003.
- Yesilbas M, Makarova TL, Zakharova I. Fullerene films with suppressed polymerizing ability. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2014;5(1):1-9.

◆ Информация об авторах

Виктор Владимирович Ильин — канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории синтеза и нанотехнологий лекарственных веществ отдела нейрофармакологии им. С.В. Аничкова ФГБНУ «Институт экспериментальной медицины», Санкт-Петербург. E-mail: viktor.iljin@mail.ru.

Левон Борисович Пиотровский — д-р биол. наук, профессор, заведующий лабораторией синтеза и нанотехнологий лекарственных веществ отдела нейрофармакологии им. С.В. Аничкова ФГБНУ «Институт экспериментальной медицины», Санкт-Петербург. E-mail: levon-piotrovsky@yandex.ru.

◆ Information about the authors

Viktor V. Ilyin — PhD (Chemistry), Scientific Researcher, Laboratory of synthesis and nanotechnologies of drugs, Dept. of Neuropharmacology, Institute of Experimental Medicine, St Petersburg. E-mail: viktor.iljin@mail.ru.

Levon B. Piotrovskii — Dr. Biol. Sci., Professor, Head of the Laboratory of synthesis and nanotechnologies of drugs, Dept. of Neuropharmacology, Institute of Experimental Medicine, St Petersburg. E-mail: levon-piotrovsky@yandex.ru.