



(51) МПК
C01B 31/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010122963/05, 04.06.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 04.06.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.06.2010

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2011 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 20.10.2013 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: S. WATANABE et al, Synthesis of Endohedral ¹³³Xe-Fullerenol by Using Higher Fullerene, Journal of Nuclear and Radiochemical Science, 2007, v. 8, No 2, p.p.105-107. RU 2086503 C1, 10.08.1997. RU 2008142608 A, 10.05.2010. ZHANG JIAN-MIN et al, Efficient and Convenient Preparation of Water-Soluble Fullerenol, Chinese Journal of Chemistry, (см. прод.)

Адрес для переписки:

197022, Санкт-Петербург, ул.
 Инструментальная, 6, ЗАО ИЛИП, В.И.
 Намазбаеву

(72) Автор(ы):

Семенов Константин Николаевич (RU),
 Чарыков Николай Александрович (RU),
 Намазбаев Валерий Исламович (RU),
 Кескинов Виктор Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Закрытое акционерное общество
 "Инновации ленинградских институтов и
 предприятий" (ЗАО ИЛИП) (RU),
 Общество с ограниченной
 ответственностью "Агрофизпродукт" (ООО
 "Агрофизпродукт") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ ФУЛЛЕРЕНОЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности. Фуллеренсодержащую сажу смешивают с жидкостью, взаимодействующей с находящимися в саже фуллеренами, например, с водным раствором щелочи концентрацией не менее 0,5 мас.%, из ряда, включающего КОН, NaOH, Ba(OH)₂ и/или с перекисью водорода H₂O₂, при соотношении к саже 1:(20-300) мл/г. К полученной смеси добавляют раствор катализатора гидроксирования фуллеренов - гидроксида тетрабутиламмония с концентрацией 5-20 масс.% в объемном соотношении к смеси 1:(100-400). После

перемешивания смесь фильтруют для отделения отработанной сажи от полученного раствора, в который добавляют высаливающий реактив, например, метанол CH₂OH, или смесь пропанола n-C₃H₇OH, диэтилового эфира C₂H₅OC₂H₅ и n-гексана C₆H₆. Смесь фуллеренолов выпадает в осадок, который промывают в аппарате Соклета, после чего выделяют сухую смесь фуллеренолов. Изобретение позволяет упростить и удешевить процесс, повысить безопасность за счет исключения ароматических растворителей. 8 пр.

(56) (продолжение):

2004, 22, p.p.1008-1011. US 2005/0098776 A, 12.05.2005. RU 2272784 C1, 27.03.2008. RU 2349575 C1, 20.03.2009.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010122963/05, 04.06.2010**

(24) Effective date for property rights:
04.06.2010

Priority:

(22) Date of filing: **04.06.2010**

(43) Application published: **10.12.2011 Bull. 34**

(45) Date of publication: **20.10.2013 Bull. 29**

Mail address:

**197022, Sankt-Peterburg, ul. Instrumental'naja,
6, ZAO ILIP, V.I. Namazbaevu**

(72) Inventor(s):

**Semenov Konstantin Nikolaevich (RU),
Charykov Nikolaj Aleksandrovich (RU),
Namazbaev Valerij Isljamovich (RU),
Keskinov Viktor Anatol'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Innovatsii
leningradskikh institutov i predpriyatij" (ZAO
ILIP) (RU),
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Agrofizprodukt" (OOO "Agrofizprodukt") (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING MIXTURE OF FULLERENOLS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical industry. Fullerene-containing soot is mixed with a liquid which reacts with fullerenes in the soot, e.g. with an aqueous alkali solution with concentration of at least 0.5 wt % selected from KOH, NaOH, Ba(OH)₂ and/or hydrogen peroxide H₂O₂, with ratio thereof to soot of 1:(20-300) ml/g. The obtained mixture is mixed with a solution of a catalyst for hydroxylation of fullerenes - tetrabutylammonium hydroxide with concentration of 5-20 wt % in volume ratio to the mixture of 1:(100-

400). After mixing, the mixture is filtered to separate spent soot from the obtained solution, in which a salting out agent is added, e.g. methanol CH₂OH, or a mixture of propanol n-C₃H₇OH, diethyl ether C₂H₅OC₂H₅ and n hexane C₆H₆. The mixture of fullerlenols precipitates, and the precipitate is washed in a Soxhlet apparatus, after which the dry mixture of fullerlenols is separated.

EFFECT: invention simplifies and reduces the cost of the process, increases safety by excluding aromatic solvents.

8 ex

Предлагаемое изобретение относится к таким, содержащим фуллерены, соединениям, как фуллеренолы и к технологии получения этих соединений.

Известен способ-аналог получения водорастворимых производных фуллеренов - фуллеренолов - на основе фуллерена C_{60} и на основе смеси фуллеренов C_{60}/C_{70} (см.

5 Интернациональная конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных материалов», 25-31 августа 2009 г., Украина (Yalta-Crimea), секция 2 «Углеродные наноструктурированные материалы», подсекция 2.2 «Физико-химические свойства», авторы Арбузов А.А. и Мурадян В.Е. «Механохимический синтез

10 производных фуллерена и их свойства»).

В соответствии со способом-аналогом для получения смеси фуллеренолов выполнялись следующие операции:

- получение фуллеренсодержащей сажи электродуговым методом,
- экстракция из сажи при помощи ароматического растворителя - толуола смеси
- 15 фуллеренов C_{60}/C_{70} , растворенной в толуоле,
- фильтрация полученного раствора в толуоле смеси указанных фуллеренов для отделения раствора от отработанной сажи,
- выделение из полученного раствора сухой смеси указанных фуллеренов,
- 20 - помещение полученной сухой смеси фуллеренов в планетарно-шаровую мельницу вместе с жидким КОН,
- осуществление механо-химического синтеза помещенных в мельницу компонентов, в результате которого после отделения жидкой фазы получалась сухая смесь фуллеренолов.

25 Аналогичным образом может быть получен фуллеренол на основе фуллерена C_{60} . Для этого из предварительно полученной смеси фуллеренов выделяли C_{60} и загружали его в мельницу вместе с жидким КОН.

Недостатками способа-аналога являются следующие:

- 30 - большое количество операций, выполняемых при реализации этого способа-аналога, что отрицательно сказывается на его длительности и трудоемкости,
- применяемый ароматический растворитель снижает технику безопасности и экологичность этого способа-аналога,
- 35 - необходимость в использовании дорогостоящего оборудования (шаровой мельницы), что удорожает способ-аналог.

Известен выбранный в качестве прототипа способ получения смеси фуллеренолов, в котором исключен последний недостаток способа-аналога (см. «Novel and efficient synthesis of water-soluble [60] fullereneol by solvent-free reaction», Sheng Wong, Ping He, Jian-

40 Min Zhang, Hu Jiang, Shi-Zheng Zhu (China), www.informaworld.com/index/714012542.pdf).

В соответствии со способом-прототипом выполнялись следующие операции:

- получение фуллеренсодержащей сажи,
- экстракция из сажи при помощи какого-либо ароматического растворителя смеси
- 45 фуллеренов, растворенной в этом растворителе,
- фильтрация для отделения полученного раствора от отработанной сажи,
- выделение сухой смеси фуллеренов из раствора,
- измельчение сухой смеси фуллеренов,
- смешивание измельченной сухой смеси фуллеренов с жидкостью,
- 50 взаимодействующей с фуллеренами и содержащей едкий натр NaOH и перекись водорода H_2O_2 , на воздухе и при комнатной температуре для получения раствора смеси фуллеренолов, образованных вследствие гидроксирования сухой смеси фуллеренов указанной жидкостью,

- отделение от вышеуказанного раствора жидкой фазы для получения сухой смеси фуллеренолов.

При необходимости из предварительно полученного раствора смеси фуллеренов можно выделить, а затем высушить и измельчить один конкретный фуллерен, далее используемый для получения соответствующего одного конкретного фуллеренола.

В способе-прототипе устранен один из недостатков способа-аналога, а именно: здесь не используется мельница, что удешевляет рассматриваемый способ-аналог.

Однако в способе-прототипе имеют место следующие недостатки:

- несколько меньшее, но все же значительное количество выполняемых операций, что удлиняет и удорожает данный способ-аналог,

- применение ароматического растворителя снижает технику безопасности и экологичность способа-аналога,

- необходимость предварительного измельчения сухой смеси фуллеренов (или какого-либо одного сухого фуллерена) перед смешиванием с NaOH и H₂O₂ подразумевает использование соответствующего оборудования для выполнения этой операции, что удорожает и удлиняет способ-аналог.

Отмеченные недостатки устраняются за счет того, что в способе-прототипе, в котором используют фуллеренсодержащую сажу и водный раствор щелочи, например, KOH, NaOH, Ba(OH)₂ и/или перекиси водорода H₂O₂, включающий смешивание сажи с жидкостью, взаимодействующей с находящимися в саже фуллеренами, фильтрацию для отделения отработанной сажи от полученного раствора и выделение из фуллеренольного раствора сухой смеси фуллеренолов, выполняют следующее.

Перед фильтрацией сажу смешивают с водным раствором щелочи и/или перекиси водорода, а после фильтрации из полученного раствора выделяют сухую смесь фуллеренолов.

При этом водный раствор щелочи или перекиси водорода имеет концентрацию не менее 0,5% мас., а соотношение с сажей любого из этих растворов или их смеси составляет 1:(20-300) мл/г.

Дополнительно в полученный после фильтрации отработанной сажи раствор добавляют высаливающий реактив, например, метанол CH₃OH или смесь пропанола n-C₃H₇OH, диэтилового эфира C₂H₅OC₂H₅ и n-гексана C₆H₁₄.

В процессе поиска научно-технической и патентной информации авторы не обнаружили источников, где был бы описан заявленный способ. Это позволяет сделать вывод о новизне заявленного способа.

Существенность отличий заявленного способа подтверждается следующим.

Условие, в соответствии с которым перед фильтрацией фуллеренсодержащую сажу смешивают с водным раствором щелочи и/или с перекисью водорода обеспечивает гидроксилирование этим раствором (жидкостью) находящихся в саже фуллеренов. Таким образом исключаются следующие недостатки способа-прототипа:

- в заявленном способе не используется какой-либо вредный ароматический растворитель, что повышает технику безопасности и экологичность заявленного способа,

- так как смешивание фуллеренсодержащей сажи перед фильтрацией выполняют с водным раствором щелочи и/или перекиси водорода, эта жидкость осуществляет гидроксилирование имеющихся в саже фуллеренов, преобразуя их в фуллеренолы; в результате сокращается число операций способа-прототипа, что положительно сказывается на снижении его трудоемкости, длительности и, как следствие, на повышении КПД способа.

Отличия между способом-прототипом и заявленным способом по п.1 формулы приведены в таблице 1.

		Таблица 1.
5	Способ-прототип	Заявленный способ по п.1 формулы
	1. Получение фуллеренсодержащей сажи.	1. То же.
	2. Смешивание сажи (см. п.1) с ароматическим растворителем для получения раствора фуллеренов.	2. Смешивание сажи с водным раствором щелочи, перекиси водорода или их смеси для гидроксирования находящихся в саже (см. п.1) фуллеренов и для получения раствора фуллеренолов.
10	3. Фильтрация для отделения раствора фуллеренов от отработанной сажи.	3. Фильтрация для отделения раствора фуллеренолов (см. п.2) от отработанной сажи.
	4. Выделение из раствора (см. п.3) сухой смеси фуллеренов.	4. Операция не выполняется.
	5. Измельчение сухой смеси фуллеренов.	5. Операция не выполняется.
	6. Смешивание сухой смеси фуллеренов (см. п.5) с раствором NaOH и H ₂ O ₂ для гидроксирования этой смеси и получения раствора фуллеренолов.	6. Операция не выполняется.
15	7. Выделение сухой смеси фуллеренолов из раствора (см. п.6).	7. Выделение сухой смеси фуллеренолов из раствора (см. п.3).

Условие, в соответствии с которым водный раствор щелочи или перекиси водорода имеет концентрацию не менее 0,5 мас.% (как в отдельности, так и в их смеси), а соотношение с сажой любого из этих растворов или их смеси составляет 1:(20-300) мл/г, характеризует нижнюю границу концентрации любого из растворов и границы количественного соотношения с сажой любого из растворов или их смеси, вне которых эффективность любого из растворов или их смеси при гидроксировании находящихся в саже фуллеренолов будет недопустимо мала. При этом пропорция указанных растворов щелочи и перекиси водорода в их смеси может быть любой.

Условие, в соответствии с которым в полученный после фильтрации отработанной сажи раствор добавляют высаливающий реактив, например, метанол или смесь пропанола, диэтилового эфира и н-гексана, обеспечивает выпадение в осадок смеси фуллеренолов, которая не содержит щелочи и/или перекиси водорода. В результате повышается чистота смеси фуллеренолов, получаемой в соответствии с заявленным способом, и ускоряется процесс получения смеси фуллеренолов, что положительно сказывается на качестве и КПД заявленного способа. Заявленный способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример №1.

К 1 г фуллеренсодержащей сажи добавили 100 мл 5%-го водного раствора едкого натра. К полученной смеси добавили 0,5 мл 10%-го раствора катализатора гидроксирования фуллеренов - гидроксида тетрабутиламмония [(n-C₄H₉)₄N]OH для ускорения процесса гидроксирования. Далее смесь перемешивали в термостатируемом шейкере при 20°C в течение 3 дней. Затем указанную смесь фильтровали на фильтре «Зеленая лента» для отделения полученного раствора фуллеренолов от отработанной сажи. В полученный раствор добавили высаливающий реактив - метанол CH₃OH, вследствие чего растворенная в растворе смесь фуллеренолов выпадала в осадок, который отделяли от раствора. Процесс перекристаллизации повторяли несколько раз: упомянутый осадок неоднократно растворяли в новой порции водного раствора едкого натра, добавляли новую порцию метанола и отделяли вновь полученный осадок. После этого неоднократного процесса перекристаллизации окончательно полученный осадок смеси фуллеренолов промывали в аппарате Сокслета при атмосферном давлении в течение суток. В результате было получено 0,1804 г сухой смеси фуллеренолов.

Пример №2.

Исходные вещества и их количества, средства и операции были такие же, как и в примере №1. Исключение составила концентрация водного раствора едкого натра, которая была выбрана 10%.

В результате было получено 0,1066 г сухой смеси фуллеренолов.

Пример №3.

Исходные вещества и их количества, средства и операции были такие же, как в примере №1. Исключение составила концентрация водного раствора едкого натра, которая была выбрана 20%.

В результате было получено 0,3105 г смеси фуллеренолов.

Пример №4.

К 1 г фуллеренсодержащей сажи добавили 100 мл 10%-го водного раствора перекиси водорода. К полученной смеси добавили 0,5 мл катализатора гидроксирования фуллеренов - гидроксида тетрабутиламмония. Далее полученную смесь перемешивали в термостатирующем шейкере при 20°C в течение 3 дней. Затем указанную смесь фильтровали на фильтре «Зеленая лента» для отделения полученного раствора фуллеренолов от отработанной сажи. В полученный раствор добавляли метанол, вследствие чего растворенная в растворе смесь фуллеренолов выпадала в осадок, который отделяли от раствора. Процесс перекристаллизации повторяли несколько раз, по аналогии с примером №1. Затем полученный осадок смеси промывали в течение суток в аппарате Сокслета при атмосферном давлении в течение суток. В результате было получено 0,0029 г сухой смеси фуллеренолов.

Пример №5.

Исходные вещества и их количества, средства и операции были такие же, как и в примере №4. Исключение составила концентрация водного раствора перекиси водорода, которая была выбрана 30%.

В результате было получено 0,0914 г сухой смеси фуллеренолов.

Пример №6.

Исходные вещества и их количества, средства и операции были такие же, как и в примере №4. Исключение составила концентрация водного раствора перекиси водорода, которая была выбрана 50%.

В результате было получено 0,1379 г сухой смеси фуллеренолов.

Пример №7.

К 1 г фуллеренсодержащей сажи добавили 500 мл смеси водных растворов 1%-го едкого натра (400 мл) и 30%-ной перекиси водорода (100 мл). К полученной смеси добавили 0,5 мл гидроксида тетрабутиламмония. Далее полученную смесь перемешивали в термостатирующем шейкере при 20° в течение 3 дней. Затем указанную смесь фильтровали на фильтре «Зеленая лента» для отделения полученного раствора от отработанной сажи. После этого в отфильтрованный раствор добавляли метанол, вследствие чего растворенная в растворе смесь фуллеренолов выпадала в осадок, который отделяли от раствора. Процесс перекристаллизации повторяли несколько раз, по аналогии с примером №1. Полученный осадок смеси промывали в аппарате Сокслета в течение суток при атмосферном давлении.

В результате было получено 0,0625 г сухой смеси фуллеренолов.

Пример №8. Исходные вещества и их количества, средства и операции были такие же, как и в примере №7. Исключение составили концентрации находящихся в смеси водных растворов едкого натра и перекиси водорода: они были 3% и 36% соответственно. В результате было получено 0,1778 г сухой смеси фуллеренолов.

Во всех вышеприведенных примерах №№1-8 реализации заявленного способа

катализатор - гидроксид тетрабутиламмония - можно было бы не применять. Но тогда длительность операции гидроксирования находящихся в саже фуллеренов была бы чрезмерно велика.

5

Формула изобретения

Способ получения смеси фуллеренолов, в котором используют фуллеренсодержащую сажу и водный раствор щелочи, например KOH, NaOH, Ba(OH)₂ и/или перекиси водорода H₂O₂, включающий смешивание сажи с жидкостью, взаимодействующей с находящимися в саже фуллеренами, фильтрацию для отделения отработанной сажи от полученного раствора и выделение из фуллеренольного раствора сухой смеси фуллеренолов, отличающийся тем, что перед фильтрацией сажу смешивают с водным раствором щелочи и/или перекиси водорода, а после фильтрации из полученного раствора выделяют сухую смесь фуллеренолов, причем водный раствор щелочи или перекиси водорода имеет концентрацию не менее 0,5 мас.%, соотношение с сажой любого из этих растворов или их смеси составляет 1:(20-300) мл/г, и в полученный после фильтрации отработанной сажи раствор добавляют высаливающий реактив, например метанол CH₂OH, или смесь пропанола n-C₃H₇OH, диэтилового эфира C₂H₅OC₂H₅ и н-гексана C₆H₆.

25

30

35

40

45

50