**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Направление подготовки *Химия*

# ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

*Фазовые равновесия в системах, содержащих карбоксилированный фуллерен $C_{60}$*


Студент 4 курса

*Тойкка Юлия Николаевна*

Уровень/ступень образования:

*бакалавриат*

Заведующий кафедрой:

*д.х.н., профессор Мурин И.В.*

Научные руководитель:

*к.х.н., доц. Семенов К.Н*


Санкт-Петербург

*2016 год*

**Оглавление**

Введение ... 3

Глава 1. Обзор литературы ... 5

1.1. Структура фуллеренов ... 5

1.2. Термодинамические свойства $C_{60}$ ... 6

1.3. Методы синтеза фуллеренов ... 8

1.4. Способы функционализации фуллеренов ... 9

1.5. Применение фуллеренов ... 12

1.5.1. Биологические свойства карбоксилированных фуллеренов ... 16

1.5.2. Области применения водорастворимых производных фуллеренов на примере фуллеренолов ... 18

1.6. Фазовые равновесия, содержащих легкие фуллерены и их производные ... 29

1.6.1. Влияние температуры на растворимость фуллеренов. Термодинамическое описание фазовых равновесий растворимости в системах, содержащих легкие фуллерены ... 30

1.6.2. Фазовые равновесия в системах, содержащие водорастворимые производные фуллерена на примере фуллеренола ... 37

Глава 2. Экспериментальная часть ... 41

2.1. Характеристики реагентов ... 41

2.2. Синтез карбоксилированного фуллерена $C_{60}$ ... 41

2.3. Идентификация карбоксилированного фуллерена $C_{60}$ ... 43

2.4. Ассоциация трис-малоната легкого фуллерена $C_{60}[=C(COOH)_2]_3$ в водных растворах, динамическое светорассеяние в видимой области ... 49

2.5. Изучение объемных свойств водных растворов карбоксилированного фуллерена ... 53

2.6. Рефракция водных растворов ... 55

2.7. Политермическая растворимость трисмалоната легкого фуллерена$C_{60}[C(COOH)_2]_3$ в воде в интервале температур 20-80$^{o}$C. Политермическое определение плотности насыщенных растворов ... 61

2.8. Изотермическая растворимость тройной системы $[C_{60}C(COOH)_2)_3]$ – NaCl – $H_2O$ температуре 25$^{o}$C ... 63

2.9. Изучение цитотоксичности $C_{60}[C(COOH)_2]_{32}$ методом МТТ ... 66

Выводы ... 68

Список литературы ... 69

## Введение

В последние годы, одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной химии является физическая химия наноструктур, в частности углеродных нанокластеров - фуллеренов и их производных. Это связано с тем, что соединения фуллеренового ряда (единственной растворимой формы углерода) представляют собой уникальные объекты с точки зрения электронного строения, физических и химических свойств. Синтез, выделение, очистка и идентификация новых соединений фуллеренового ряда является, таким образом, весьма актуальной и важной задачей в различных областях науки и техники, в частности неорганической, органической и физической химии, химии твердого тела, химии наноструктур.

Изучение физических и химических свойств фуллеренов и их производных, а также растворов на их основе позволяет прогнозировать поведение последних в различных процессах, в том числе технологически значимых, в частности при использовании в качестве наномодификаторов, в строительстве, электронике, пищевой, фармацевтической промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

Несмотря на то, что легкие фуллерены ($C_{60}$ и $C_{70}$) имеют в настоящее время большой потенциал применения в самых различных областях науки и техники (материаловедении, механике, машиностроении, строительстве, электронике, оптике, медицине, фармакологии, пищевой и косметической промышленности и т. д.), их использование зачастую тормозится практически полной несовместимостью с водой и водными растворами. В этой связи актуальным является разработка новых технологически доступных методов функционализации углеродных наноструктур и исследование возможностей их практического применения. Решение указанной проблемы позволит создать технологически масштабируемые методики синтеза функционализированных углеродных наноматериалов, провести комплексное физико-химическое изучение свойств углеродных наноструктур и материалов на их основе, а также разработать подходы в применении последних в машиностроении (в водорастворимых охлаждающих и антифрикционных составах), строительстве (в качестве растворимых присадок к цементам и бетонам), медицине и фрамакологии (вследствие хорошей совместимости с водой, физиологическими

растворами, кровью, лимфой, желудочным соком и т.д.), косметологии (при использовании водных и водно-спиртовых основ).

***Целью данной работы*** изучение физико-химических свойств водных растворов и фазовых равновесий в системах, содержащих карбоксилированный фуллерен $C_{60}[C(COOH)_2]_3$. Для достижения поставленной цели решались следующие ***задачи***:

1. Проведение синтеза карбоксилированного фуллерена $C_{60}[C(COOH)_2]_3$.

2. Идентификация полученного продукта комплексом физико-химических методов (ИК, УФ-спектроскопия, элементный анализ, жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, термический анализ).

3. Разработка метода спектрофотометрического определения карбоксилированного фуллерена в воде.

4. Физико-химическое изучение свойств водных растворов карбоксилированного фуллерена $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, а именно:

- зависимости плотности, среднего молярного и парциальных молярных объемов компонентов водных растворов от концентрации $C_{60}[C(COOH)_2]_3$,
- концентрационной зависимости размеров ассоциатов карбоксилированного фуллерена в водных растворах;
- зависимости показателя преломления, удельной (молярной) рефракции водных растворов $C_{60}[C(COOH)_2]_3$;

5. Изучение диаграмм растворимости бинарной системы $C_{60}[(C(COOH)_2]_3$ – $H_2O$ в диапазоне температур 20-80$^{o}$C и тройной системы $[C_{60}C(COOH)_2)_3]$ – NaCl – $H_2O$ при 25 $^{o}$C.

6. Изучение цитотксичности $C_{60}[C(COOH)_2]_3$

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1. Структура фуллеренов

Из 60 атомов углерода можно построить большое число изомеров. Кластер Ih-$C_{60}$ (Рис. 1) является одним из них. Его метрические характеристики были уточнены различными методами квантовой химии [1-3]. В кластере Ih-$C_{60}$ имеются связи двух типов: $r_1$ - инцидентные 5-членным циклам, $r_2$ - общие для 5- и 6-членных граней. Все расчетные методы приводят к выводу об альтернировании длин связей $r_1$ и $r_2$, что соответствует экспериментальным данным, согласно которым $r_1$=1.401; $r_2$=1.45А. Из результатов теоретических работ следует, что среди полиэдрических изомеров $C_{60}$ икосаэдрическая структура является наиболее стабильной. Стабильность Ih-$C_{60}$ обычно связывают с наличием 12 эквивалентных (частично перекрывающихся) кораннулевых структурных мотивов. В каждом таком кораннулевом фрагменте содержится 5-членный цикл, окруженный пятью гексагонами, что обеспечивает изоляцию друг от друга 5-членных циклов. Качественные соображения о невыгодности структур, содержащих смежные 5-членные циклы, подтверждены результатами расчетов, приведенных в работе [4].

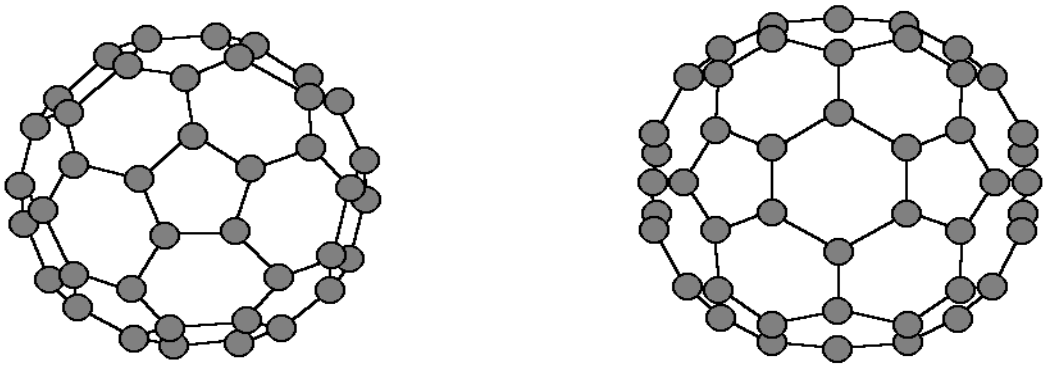

Рис.1. Строение молекул фуллеренов $C_{60}$ (слева) и $C_{70}$ (справа).

По данным работы [20] фуллерен $C_{60}$ имеет кубическую структуру: Fm3m (T>260K), Pa3 (T<260K). Диаметр углеродной клетки составляет 7.1 А, длины связей: C=C 1.391, C-C 1.455 А, расстояние между молекулами $C_{60}$ в кристалле: 3.1 А, плотность: 1.65 г/см$^3$. Спектральные характеристики: сродство к электрону 2.6-2.8 эВ, потенциал ионизации 7.6 эВ, ширина запрещенной зоны 1.9 эВ, частоты колебаний: ИК: 528, 577, 1183, 1429 см$^{-1}$, индекс рефракции: 2.2 (630 нм) [5].

Структура кластера $C_{70}$ определена методом электронной дифракции [6]. Установлено, что кластер $C_{70}$ имеет фуллереновую структуру с эллипсоидальной формой, описываемой группой симметрии D5h (Рис. 1). Длины связей C-C изменяются в пределах от 1.37 до 1.47 А. Наиболее короткие связи соединяют вершины двух различных пентагонов. Наиболее длинные расположены в 5-членных циклах. "Высота" молекулы равна 7.8 А. Экваториальная часть $C_{70}$ имеет диаметр 6.94 А. Формально кластер D5h-$C_{70}$ может быть получен из двух половинок кластера $C_{60}$ в результате вставки пяти пар атомов углерода в экваториальной плоскости. Кластер D5h-$C_{70}$, так же как и Ih-$C_{60}$, содержит только изолированные 5-членные циклы.

Структуры высших фуллеренов с числом атомов углерода $n \leq 84$ обсуждается в работе [7]. Фуллерены с большим числом атомов (гигантские фуллерены), в том числе и протяженные углеродные структуры фуллеренового типа, обсуждаются в работах [8]. Для моделирования структуры гигантских фуллеренов предложено использовать сферические модели. Результаты квантомеханических расчетов больших кластеров свидетельствуют о стабильности такого гигантского фуллерена икосаэдрической симметрии, как $C_{540}$. Однако образование полых гигантских фуллеренов сфероидального типа кажется маловероятным, так как они должны заключать внутри себя довольно значительную часть «пустого пространства». Трудно представить, что при синтезе гигантских кластеров $C_n$ в результате испарения графита или горения бензола в их внутреннюю полость не будут попадать другие более мелкие частицы, образованные из атомов углерода, или какие-нибудь другие примесные атомы. Поэтому можно предположить, что гигантские фуллерены имеют сложную структуру типа матрешек или луковиц. Некоторые из гигантских фуллеренов могут иметь цилиндрическую форму или образовывать более сложные сетчатые структуры. Такие углеродные кластеры (капсулены, барреленны, тубулены, бочонки, торены) рассматриваются в работе [8]. Далее остановимся более подробно на $C_{60}$.

### 1.2. Термодинамические свойства $C_{60}$

. Значения энтальпий сгорания ($\Delta_c H^0, кДж \bullet моль^{-1}$) и образования ($\Delta_f H^0, кДж \bullet моль^{-1}$) фуллерена $C_{60}$ при 298.15 К и стандартном давлении, а также значения энтропии ($\Delta_f S^0, кДж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$), энергии Гиббса ($\Delta_f G^0, кДж \bullet моль^{-1}$) и

логарифма константы равновесия ($\lg K_f^0$) реакции образования фуллерена $C_{60}$ из графита приведены в Табл. 1 [9].

Табл. 1. Значения энтальпий сгорания и образования фуллерена $C_{60}$ при 298.15 К и стандартном давлении, а также энтропия, энергия Гиббса и логарифм константы равновесия реакции образования фуллерена $C_{60}$ из графита.

| $\Delta_c H^0, кДж \bullet моль^{-1}$ | $\Delta_f H^0, кДж \bullet моль^{-1}$ | $\Delta_f S^0, кДж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta_f G^0, кДж \bullet моль^{-1}$ | $\lg K_f^0$ |
|---|---|---|---|---|
| -25937±17 | 2327±16 | 420.8±1.2 | 2202±17 | 0.306 |

Анализ экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости (Рис. 2) показывает, что фуллерен $C_{60}$ может существовать в трех физических состояниях: стеклоподобной кристаллической модификации (К III), кристаллической (KII) и в виде пластических кристаллов (KI). На кривой (Рис. 2) отчетливо проявляются взаимопревращения KIII→KII (86 К), и KII→KI (260.7 К). Кристаллы KI имеют гранецентрированную кубическую решетку, в узлах которой сферические молекулы $C_{60}$ совершают практически свободное вращение, т.е. существует ориентационный молекулярный беспорядок, характерный для пластических кристаллов. При охлаждении кристаллов KI происходит перестройка кубической гранецентрированной решетки в простую кубическую решетку и одновременно ориентационное упорядочение молекул $C_{60}$ в узлах решетки, дальнейшее охлаждение приводит к переходу в стеклоподобную модификацию KIII. Таким образом, в интервале температур 0-340 К имеют место два перехода: переход второго рода типа «порядок - беспорядок» (разупорядочение молекул в кристаллической решетке) и фазовый переход первого рода (переход из простой кубической решетки в гранецентрированную кубическую решетку).

На основе экспериментальных данных по температурной зависимости изобарной теплоемкости [9] были рассчитаны термодинамические функции $C_{60}$ [10-15].

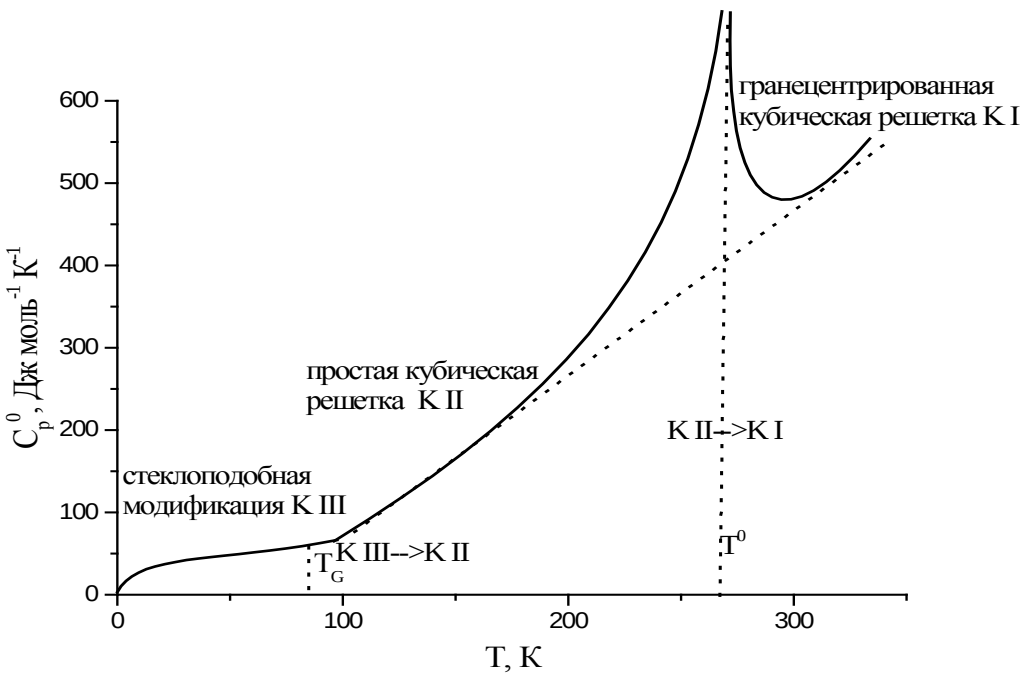


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости фуллерена $C_{60}$.

### 1.3. Методы синтеза фуллеренов

В 1990 г. Кречмером, Лэмом, Фостиропулосом и Хаффманом [16] первыми был разработан метод получения граммовых количеств кластеров углерода сжиганием графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия. При отработке условий получения кластеров углерода на конкретных установках было найдено, что в саже содержится их смесь.

По литературным данным [17] содержание кластеров углерода колеблется в диапазоне от 3 до 44% в саже. Среди выделенных кластеров были обнаружены молекулы, содержащие до двухсот атомов углерода.

Соотношение основных компонентов $C_{60}/C_{70}$ обычно составляет 4/1. На долю высших кластеров приходится около 1% массы графитовой сажи. Кратко остановимся на основных методах синтеза фуллеренов.

***1. Плазменный метод***

Первый вариант плазменного метода заключается в синтезе фуллеренов в электродуговом разряде между графитовыми электродами в атмосфере инертного газа, например He, при 150-500 Торр . Второй способ - ввод в генерирующую плазму камеру, поддерживаемую при давлении 0.01 Торр, газов, содержащих атомы углерода, например, спирты и углеводороды; магнитная или микроволновая энергия

прикладывается к газовой смеси для образования плазмы, содержащей $C_2$-радикалы, которая охлаждается газом, таким как Ar, He, $N_2$ или $H_2$, и сажа, содержащая фуллерены, накапливается на стенках, отражателях или на подложках в плазменной камере]. Третий вариант, когда используются углеродсодержащие соединения типа $CS_2$, они нагреваются в горячей плазме для разложения перед термостойкой пластиной-экраном, охлаждаемой для сбора твердых продуктов и выделения фуллеренов [18, 19].

***2. Омическое электрическое нагревание***

Процесс включает в себя нагрев углерода или графита в прозрачной камере, при заданном давлении инертного газа, например 200 Торр омическим электрическим нагреванием и концентрированным солнечным излучением до поверхностных температур 3000-4000 С, и сбор фуллеренов со стенок камеры или их извлечение из инертного газа [20].

***3. Коронный разряд***

Процесс заключается во введении газовой смеси, содержащей 30-60% CO, в реакционный сосуд и установлении коронного разряда [21]. Аппарат содержит один или более графитовых электродов, которые могут быть нагреты добела.

***4. Сжигание углеродсодержащих веществ***

Фуллерены можно получать путем сжигания веществ, содержащих углерод, например, $C_6H_6$, в пламени при 1400-3000$^o$ К и сбора конденсатов, содержащих фуллерены с соотношением $C_{70}/C_{60}$ в пределах 0.26−5.7 [22]. Выход и состав фуллерена определяется селективно контролируемыми условиями горения и другими параметрами: соотношением C/O, давлением, температурой, временем выдержки, концентрацией разбавителя и скоростью подачи газа.

## 1.4. Способы функционализации фуллеренов

Если сравнить химическое поведения фуллерена с другими молекулами, то можно обнаружить, что $C_{60}$ обычно ведет себя как электронодефицитный полиолефин, для которого делокализация электронов не имеет такого же значения, как для бензола. Принимая от одного до шести электронов, фуллерен превращается в анион, причем в качестве доноров электронов могут выступать электрический ток, щелочные или щелочноземельные металлы, комплексные соединения переходных металлов или органические молекулы донора .

Для фуллеренов характерны два типа реакций, смещение электронной плотности, то есть перенос электрона, и реакции присоединения Реакции присоединения сопровождаются разрывом двойных связей и присоединением двух функциональных групп. Для реакций гидрирования и галогенирования характерно образование соединений типа $C_{60}X_{2n}$ с четным количеством присоединенных атомов.

Как и алкены, фуллерены могут образовывать продукты циклоприсоединения. К примеру, в реакции Дильса – Альдера, фуллерены, обладая электронодефицитным характером, выступают в качестве диенофилов, а в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения – в качестве диполярофилов.

Так как сам фуллерен довольно инертен, то наличие остова не будет оказывать сильного влияния на химические свойства функциональных групп, то введенные группы будут вести себя так же как и большинство других органических соединений с теми же группами [23].

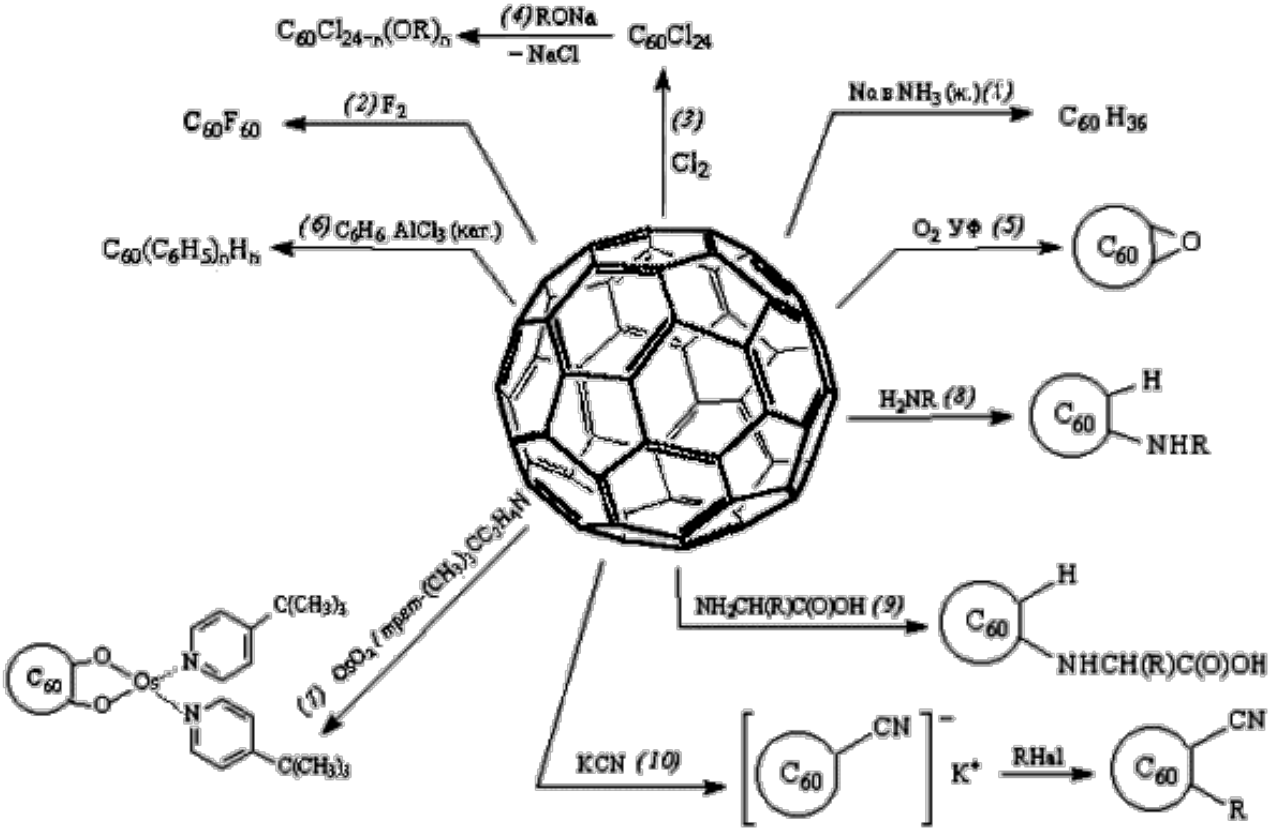


Рис. 3. Возможности химических превращений $C_{60}$

В работе [24] изучены химические свойства фуллерена и показаны на Рис 3. Фуллерен гидрируется до $C_{60}HC_{36}$ (реакция 1), галогенируется подобно олефинам (реакции 2, 3). Продукты галогенирования легко вступают в реакции нуклеофильного

замещения (реакция 4). При окислении кислородом (при УФ-облучении) образуется оксид фуллерена (реакция 5). В связи с этим растворы фуллерена в органических растворителях рекомендуется хранить и работать с ними в инертной атмосфере. Фуллерен арилируется в присутствии $AlCl_3$ (реакция 6). Рассмотренное выше присоединение оксида осмия является, по существу, окислением, которое проходит по раскрывающейся двойной связи (реакция 7). Так же с раскрытием двойных связей фуллерена присоединяются амины (реакция 8), аминокислоты (реакция 9) и цианиды (реакция 10). Фуллерены, содержащие несколько амино или карбоксильных групп, являются водорастворимыми.

Кратко остановимся на реакциях циклопропанирования, которые широко используются для синтеза водорастворимых карбоксилированных фуллеренов [23]. Реакции циклопропанирования протекают как первоначальное нуклеофильное присоединение стабилизированного α-галогенкарбаниона к фуллерену $C_{60}$ с последующим внутримолекулярным замещением атома галогена анионным центром, генерируемым на фуллереновой сфере. В классическом варианте циклопропанирование происходит при обработке фуллерена $C_{60}$ 2-броммалоновым эфиром в присутствии основания (Рис.4). Выход реакции 45%.

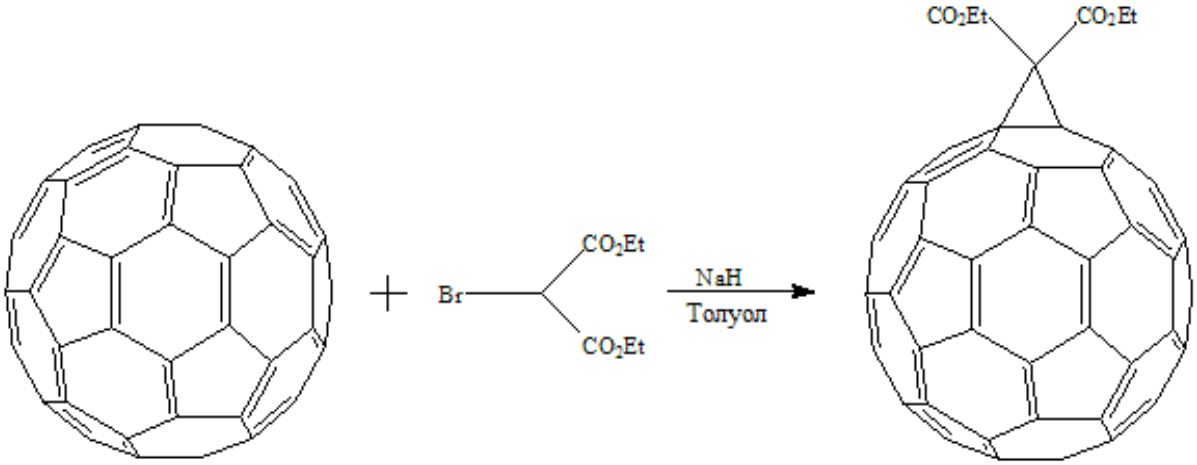


Рис. 4. Схема классической методики циклопропанирования.

Существует так же модифицированная методика, в которой циклопропанирование происходит при обработке фуллерена $C_{60}$ диэтилмалонатом в присутствии тетрабромметана и диазабициклоундецена (ДБУ) [23] (Рис.5). Выход продукта реакции будет больше чем в классической методики. Он составляет 57%.

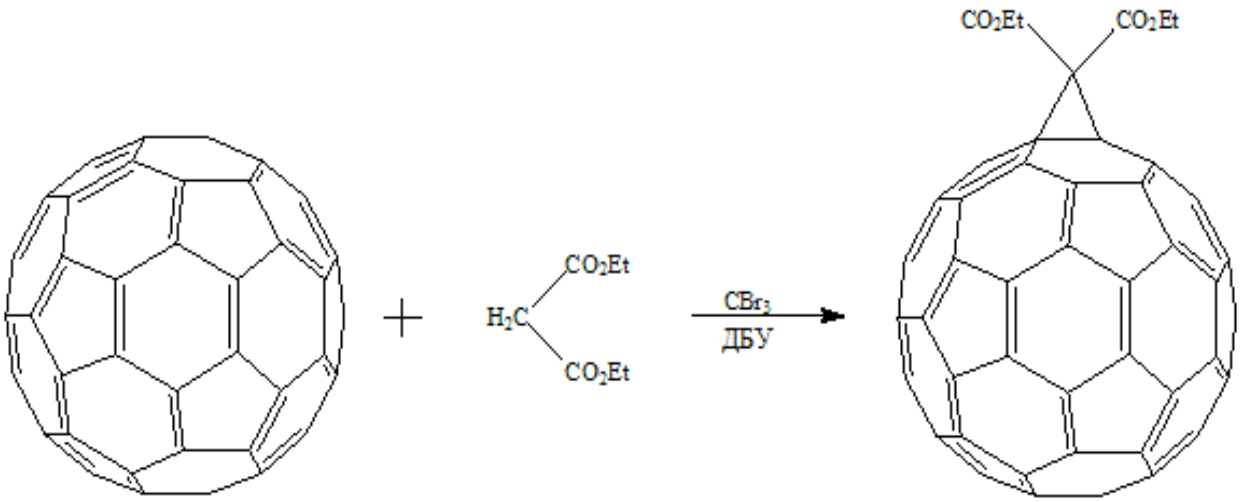


Рис. 5. Схема модифицированной методики циклопропанирования.

Помимо реакций, протекающих на внешней сфере углеродного каркаса фуллерена, есть еще необычная возможность образовывать соединения, используя внутреннюю полость углеродного шара, диаметр которого достаточен, чтобы в нем мог поместиться атом металла или небольшая молекула. Таким образом, открывается путь к получению химических соединений совершенно нового типа, где атом механически удерживается внутри замкнутой ячейки [24].

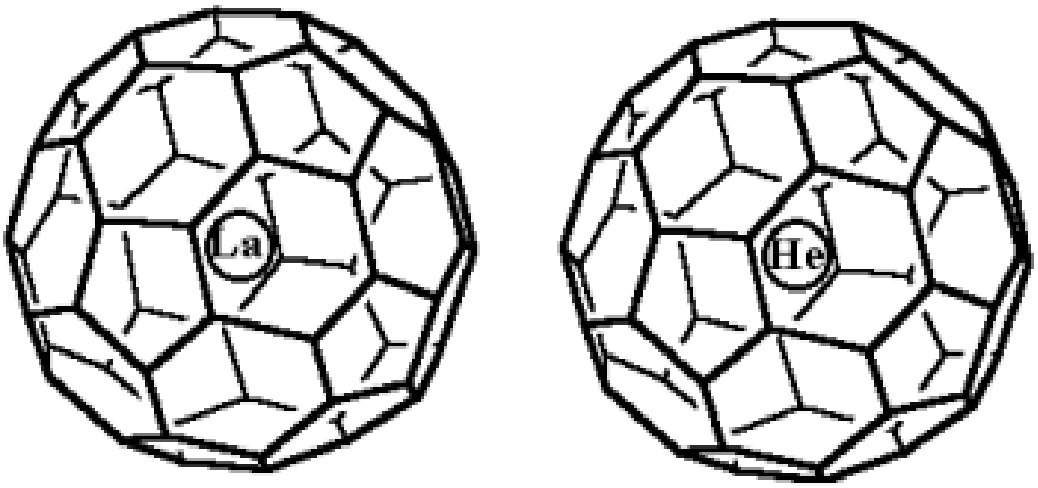


Рис.6. Атомы лантана и гелия, встроенные внутрь фуллеренового полиэдра $C_{60}$

**1.5. Применение фуллеренов**

Создание в 1990 году Кречмером и Хаффманом эффективной технологии синтеза, выделения и очистки фуллеренов привело к открытию многих новых

необычных свойств фуллеренов и возможностей применения фуллеренов в различных областях науки и техники:

В настоящее время имеются работы по синтезу кристаллических образцов $C_{60}$ и допированных систем типа $A_nC_{60}$. Такие соли со щелочными металлами при n=3 проявляют сверхпроводящие свойства: при A=K, $T_к$=18 K, при A=Rb, $T_к$=28 K [29]. Достигнутая и надежно воспроизводимая максимальная критическая температура $T_к$ для цезий-рубидиевой соли $Cs_2RbC_{60}$ равна 33 K [25]. Один из методов изготовления сверхпроводящих пленок включает: (*1*) образование тонкой пленки углеродного кластера, имеющего электронную систему химической связи на монокристаллической подложке, например из ZnSe, обладающей хорошим соответствием решетки с кристаллом углеродного кластера, при осаждении паров, и (*2*) введение примеси в тонкую пленку. Имеется публикация, указывающая, что легированные галогенами фуллерены демонстрируют переход в сверхпроводящее состояние при температуре свыше 60 K [26].

Созданы пленки, обладающие нелинейными оптическими свойствами и пригодные для применения в оптических ограничителях (затворах), светодиодах и для генерации третьей гармоники оптического лазерного излучения. Указанные пленки производятся по методу Лангмюра-Блоджетт и наносятся на твердую подложку. В работе [27, 28] описываются оптические элементы, заключающие в себе фуллерен $C_{60}$, обладающий большой нелинейной восприимчивостью третьего порядка, и полимер или стекло в качестве связующего вещества. Фуллереновые тонкие пленки используются в волноводах. Описаны методы предохранения оптически чувствительных материалов, в которых используют обратимые насыщающиеся поглотители, включающие фуллерен и его производные.

Материалы, обладающие магнитными свойствами, получены путем диспергирования глобулярного $C_n(n = 60, 70, 84)$, связанного с $Li, Na, K, Cs$ или Rb в полимерном материале [29]. Магнитные материалы, включающие $C_n$, обладают стабильными ферромагнитными свойствами при комнатной температуре и просты в получении.

Материалы, содержащие $C_{60}$ и его производные, пригодны для использования в туннельных диодах, в электролюминисцентных приборах, органических солнечных элементах, приборах с оптической памятью, в полевых транзисторах [30].

Фуллерены обладают фотоэлектрическими свойствами, таким как фотопроводимость и фотовольтаический эффект, это обстоятельство позволяет изготавливать ряд различных приборов, и использовать различные индуцированные процессы, так например, генерацию тока, освещением подходящих фуллереновых интерфейсов. Полупроводниковые материалы, содержащие $C_{60}$ или $C_{70}$, обеспечивают выпряляющие и фоточувствительные свойства приборов на их основе. В [31] показана возможность использования гетероструктур из полупроводящих сопряженных полимеров и акцепторов, выбранных из фуллеренов, в качестве фотодиодов и фотовольтаических элементов и описано применение их в качестве оптических ячеек памяти.

Проведенные эксперименты [32] показали, что кристаллический порошок $C_{60}$ может переходить в алмаз под действием негидростатического сжатия. Это дает исключительно привлекательную возможность получения алмазоподобных (возможно оптически прозрачных в видимой области) пленок с физическими и химическими свойствами, близкими к монокристаллическому алмазу. Эта область применения фуллеренов и (или) их смесей возможно и является в настоящее время наиболее перспективной.

Интеркаляционные соединения фуллеренов с переходными металлом являются катализаторами при гидрировании и могут быть получены посредством реакции соединений переходных металлов с фуллереном или с сажей, содержащей фуллерен, путем активизации в растворе [33]. Использование растворимого фуллеренового катализатора ингибирует реакции образования нерастворимых продуктов, тем самым ингибируя образование нерастворимых продуктов на подложке катализатора. В процессе сенсибилизированного фотоокисления ненасыщенных соединений используют фуллерены в качестве сенсибилизаторов.

В качестве твердых смазок и добавок в смазочные масла могут быть использованы гидрированные или фторированные фуллерены. Соединения $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_{36}$ могут быть получены при определенном режиме температуры и парциального давления при гидрировании в присутствии катализатора и углеводородного растворителя. Процесс получения фторированных фуллеренов включает обработку фуллеренов $C_{60}$-$C_{98}$, имеющих структуру замкнутой оболочки, газообразным фтором в присутствии HF [34].

Разработаны топливные композиции для двигателей внутреннего сгорания, включающие бензин, растворимые в углеводородах аллотропные формы углерода и диспергирующий агент [35]. Двигатели, работающие с использованием топливной композиции, производят пониженные количества выделяемых нежелательных отработанных газов.

Соединения, содержащие фуллерены и гидрированные катализаторы, пригодны для использования в процессах абсорбции, концентрирования, очистки, хранения, переноса, восстановления водорода и регенерации кислотных аккумуляторов. Аккумуляторы, использующие анод и/или катод, содержащие фуллерены, обладают продолжительной циклической долговечностью и практически свободны от саморазрядки. В электрических батареях тоже используют аноды и/или катоды, содержащие фуллерены. В солнечных элементах используются полупроводники, легированные фуллеренами $C_{60}$ для слоев n-, i- и p-типа проводимости при формировании гомо- и гетеропереходов. Такие солнечные элементы характеризуются длительным сроком службы и отсутствием токсичных материалов при их производстве [36].

О высоком потенциале фуллеренов для использования в медицине и биологии исследователи заговорили практически с момента их открытия. Молекула фуллерена обладает высокой химической активностью благодаря большому числу свободных связей, способных присоединять различные радикалы, в том числе биологически активные, и демонстрирует высокую (в ряде случаев - уникальную) антиоксидантную активность, способность проникать через липидные мембраны, модулировать транспорт ионов, преодолевать гематоэнцефалический барьер, склонность к агрегации в водных системах, адгезивную активность в сочетании с мембранотропной (что может быть использован в том числе для получения новых иммуномодуляторов, адъювантов и вакцинных носителей, в том числе и для ВИЧ-антигенов). Таким образом, фуллерены рассматриваются как основа для получения новых высокотехнологичных материалов и препаратов для медицины. Также фуллерены способны защищать нейроны от апоптоза (запрограммированной клеточной гибели), что позволяет прогнозировать возможность их использования для лечения различных нейродегенеративных заболеваний, таких как склероз и паркинсонизм [37].

Основная трудность на пути создания лечебных препаратов связана с нерастворимостью молекул фуллеренов в воде, затрудняющей их прямое введение в живой организм. Соответстенно, первая задача исследователей - создание водорастворимых соединений фуллеренов, которое, с одной стороны, не должно существенным образом ухудшать мембранотропное действие молекул фуллеренов, а с другой стороны - обеспечить свободный доступ молекул фуллеренов в любую область живого организма, не ухудшая его жизнедеятельности.

### 1.5.1. Биологические свойства карбоксилированных фуллеренов

Актуальность изучения карбоксилированных фуллеренов главным образом связана с разнообразными возможностями применения в биологии и медицине ввиду совместимости с водными растворами. Кратко остановимся на основных результатах, полученных в данной области. Авторами работы [38] в экспериментах *in vitro* было установлено, что карбоксилированный фуллерен является первым водорастворимым производным фуллерена, который уменьшает число радикалов кислорода, образовавшихся в результате нейродегенеративных процессов. Данный факт может быть основой для создания лекарственных препаратов для лечения болезни Паркинсона.

Авторы работ [39, 40] сосредоточили усилия на изучении цитопротекторных свойств карбоксилированного $C_{60}$ при повреждающем действии на клетки $H_2O_2$. Было показано, что карбоксилированный фуллерен $C_{70}$ обладает значительным защитным действием в отношении окислительного стресса в клетках линии миобластов мыши C2C12 при концентрация ниже $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, в то время как карбоксилированный фуллерен $C_{60}$ проявляет протективные свойства при значительно более высоких концентрациях ($4 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Дальнейшие исследования показали, что карбоксилированный фуллерен $C_{70}$ способен проникать в клетку и накапливаться преимущественно внутри лизосом. По мнению авторов, основой протективных свойств является стабилизация лизосом карбоксилированными фуллеренами. Использование значительно более низких концентраций карбоксилированного фуллерена $C_{70}$ в качестве антиоксидантного агента принесет пользу фармакотерапии, целью которой является ослабление или предотвращение повреждения мышц, вызванных действием активных форм кислорода.

В работе [41] были испытаны различные карбоксилированные фуллерены ($C_{60}$ и $C_{70}$) с разным содержанием заместителей в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Авторами было установлено, что эффективность карбоксилированных фуллеренов для фотодинамической терапии главным образом зависит от размера молекулы и в меньшей – от степени функционализации. В частности, оказалось, что карбоксилированный фуллерен $C_{70}$ является более эффективным агентом, чем карбоксилированный фуллерен $C_{60}$. Вследствие того, что карбоксилированный фуллерен $C_{70}$ является перспективным для проведения фотодинамической терапии, а также обладает пренебрежимо низкой цитотоксичностью.

В работе [42] показано, что бис-аддукт карбоксилированного фуллерена $C_{60}$ ингибирует апоптоз клеток, индуцированный фактором некроза опухоли-альфа, путем стабилизации лизосом. Было установлено, что наночастицы $C_{60}(C(COOH)_2)_2$ защищают клетки путем стабилизации лизосомальных мембран за счет повышения экспрессии Hsp 70, так и в результате их взаимодействия с мембранами лизосом.

Авторы работы [43] использовали систематический и многоплановый подход для характеристики и использования критических биологических конечных точек для выявления вклада физико-химических эффектов карбоксифуллеренов на клеточные процессы. В работе была показана способность карбоксилированных фуллеренов регулировать внутриклеточный окислительный стресс, некроз и апоптоз в клетках моноцитов Thp1 человека.

Авторы работы [44] изучили влияние карбоксилированных фуллеренов на объем зоны инфаркта головного мозга при ишемии и на внеклеточное накопление глутамата в мозге крысы. Было установлено, что введение карбоксилированных фуллеренов значительно уменьшает объем инфаркта и вызванное ишемией накопление глутамата во внеклеточном пространстве. Эти результаты свидетельствуют о том, что карбоксифуллерены защищают мозг от инфаркта при ишемии. Протекторный эффект может быть обусловлен уменьшением накопления внеклеточных возбуждающих аминокислот, таких как глутамат.

### 1.5.2. Области применения водорастворимых производных фуллеренов на примере фуллеренолов

**Биомедицинское применение водорастворимых фуллеренолов**

Особый интерес представляет приложение фуллеренов в области биологии и медицины. В основе биологической активности фуллеренов лежат, в первую очередь, три свойства этих молекул: липофильность, определяющая мембранотропные свойства, электронодефицитность, приводящая к способности взаимодействовать со свободными радикалами, и способность их возбужденного состояния передавать энергию молекуле обычного кислорода и превращать его в синглетный кислород.

В работе [45] исследовались фуллеренолы, обладающие невысокой токсичностью. Под действием света молекула фуллереглола возбуждается. Возбужденная молекула способна либо сама образовывать радикалы, либо передавать свою энергию молекулярному кислороду, переводя его в синглетное состояние $^1O_2$. Все эти активные формы веществ могут атаковать биомолекулы: липиды, белки, нуклеиновые кислоты. Итак, существует два механизма действия радикалов: первый тип – повреждение обусловлено любыми молекулами, кроме $^1O_2$, тип второй – повреждение осуществляется синглетным кислородом. Для ДНК оба пути ведут к окислению нуклеотидов, что понижает стабильность фосфодиэфирной связи, в результате чего в щелочных средах происходит ее гидролиз. Свойство фуллерена образовывать активные формы кислорода используется в фотодинамической терапии, являющейся одним из способов лечения рака. В кровь пациенту вводят фотосенсибилизаторы (вещества, способные генерировать активные формы кислорода под действием света, в данном случае фуллеренолы). Поскольку кровоток в опухоли слабее, чем в остальном организме, то фотосенсибилизаторы накапливаются в ней. После направленного облучения опухоли происходит возбуждение молекул фотосенсибилизатора и генерация активных форм кислорода, что вызывает апоптоз раковых клеток и разрушение опухоли. С другой стороны, фуллеренолы обладают антиоксидантными свойствами – являются активными акцепторами радикалов, что позволяет использовать их в качестве ловушек для АФК.

Рис. 7. Биологическая активность фуллеренолов

В работе [46] было показано, что фуллерен может понижать активность ВИЧ-интегразы. Напомним, что ВИЧ-интеграза – белок, отвечающий за встраивание вирусной кДНК в ДНК человека. Фуллеренолы, взаимодействуя с этим белком, способны изменять его конформацию, влияя таким образом на его функции. Некоторые производные фуллерена способны взаимодействовать непосредственно с ДНК и препятствовать действию рестриктаз (ферментов, разрезающих ДНК в специфических местах).

Впервые в 2007 году появились сообщения об использовании водорастворимых фуллеренов в качестве противоаллергических средств. Производные ($C_{60}(OH)_x$ и $C_{60}(NEt)_x$) исследовались на человеческих тучных клетках (ТК) и базофилах периферической крови (БПК). В экспериментах *in vivo* (на живых организмах) введение 2нг/г (2нг=2*10-$^{9}$г вещества на грамм веса мыши) производных фуллерена в мышей ингибирует анафилаксию (патологическую реакцию живого организма на

введение чужеродных веществ), при этом токсического эффекта не наблюдается. Учитывая то, что для остановки анафилаксии требуются концентрации производных фуллерена в 400-300000 раз меньшие, чем те, что вызывают токсический эффект, водорастворимые фуллерены в будущем могут быть применены в лекарственных препаратах против аллергии.

Авторы работы [47] выяснили, что благодаря гидрофобности ядра $C_{60}$ проникновение вещества в мембрану клетки осуществляется достаточно легко. В этом аспекте удобно использовать молекулу фуллеренола в качестве вектора для доставки лекарств. Эритропоэтин, один из гормонов почек, является физиологическим стимулятором эритропоэза - активирует митоз и созревание эритроцитов из клеток-предшественников эритроцитарного ряда. Если вводить эритропоэтин непосредственно в кровь, то происходит значительная деградация его, однако при введении гормона вместе с фуллеренами концентрация активного и доступного для клеток эритропоэтина возрастает вдвое: благодаря адсорбции на фуллерен, большая часть попадает внутрь клетки.

В связи с вышеперечисленными активностями производных фуллерена довольно остро стоит вопрос об их токсичности. Результаты токсикологических экспериментов весьма противоречивы: по одним данным, производные фуллерена, вызывая перекисное окисление липидов мембраны, ингибирует рост клетки и ведет к нарушению ее функционирования, по другим – фуллерены и их производные не способствуют нарушению целостности клетки. Последние исследования указывают на то, что цитотоксичность $C_{60}$ зависит от способа приготовления вещества: ведь при выделении фуллерена из углеродной «сажи» используются различные органические растворители – сильные яды для клеток.

*Подведем небольшой итог применения водорастворимых производных фуллеренов в медицине*. Известно, что до сих пор не ясны механизмы взаимодействия производных фуллеренов с клетками. Изучить этот процесс на молекулярном уровне экспериментально невозможно, тогда на помощь приходят методы молекулярного моделирования, в том числе и метод молекулярной динамики. На сегодняшний день фуллерены являются перспективными и многообещающими объектами нанобиотехнологий. Однако исследования производных фуллеренов и их свойств находятся лишь на начальной стадии, и до применения их в медицинской практике

необходимо детально изучить влияние на живые организмы, механизмы взаимодействия с клеткой и отдельными ее компонентами.

**Применение фуллеренолов в качестве модификатора полимеров**

Сочетание полигидроксилированных фуллеренов с полимерной матрицей является новым направлением нанотехнологий, в котором знания в области супрамолекулярной химии полимеров и в области элементорганической химии могут быть использованы для создания и дизайна новых полимеров с дендритной и гиперразветвленной архитектурой. Кроме того, полимеры, модифицированные полигидроксилированными фуллеренолами, могут иметь потенциальное применение в традиционных областях (например, для создания мембран с улучшенными свойствами для разделения газов и жидкостей [48-53]), а также могут использоваться и в современных отраслях (например, для создания фотоэлементов [53]). Анализ литературы показывает, что в настоящее время опубликовано несколько обзорных статей [54-56], посвященных модификации полимеров наноуглеродными материалами (легкие фуллерены ($C_{60}$ и $C_{70}$), углеродные нанотрубки и т.д.), однако только в обзоре [53] кратко упоминается о свойствах фуллеренолсодержащих полимеров. Одним из наиболее существенных различий между фуллеренами и фуллеренолами является их способность растворяться в воде.

Авторы работ [57-60] предприняли одну из первых попыток улучшения свойств полимера путем введения фуллеренола $C_{60}(OH)_{10\text{-}12}$ в полимерную матрицу. Было установлено, что фуллеренолы, молекулы которых содержат более десяти гидроксильных групп могут быть использованы для дизайна трехмерных вытянутых полимеров. Более того, оказалось, что фуллеренолы имеют значительные преимущества перед стандартными гидроксилсодержащими сшивающими агентами, такими как 1,1,1-трис (гидроксиметил) этан и 2,2-ди(оксиметил)-1,3-пропандиол . Авторы работ [58, 69] синтезировали олиго-фуллеренолсодержащие звездообразные полимеры посредством обработки фуллеренола полиэфируретаном с диизоцианатом в мягких условиях. В результате, авторами работы был получен полиэфируретановый дендритный полимер на основе фуллеренола со значительно повышенной прочностью на разрыв и удлинение при комнатной температуре, а также улучшенной термомеханической стабильностью при низких температурах по сравнению с

линейным аналогом или по сравнению с полиуретановым эластомером, сшитым при использовании стандартных реагентов.

Авторы работы [61] исследовали влияние воды на синтез фуллеренол-полиуретановых эластомеров. Было установлено, что добавление небольшого количества молекул воды в процессе реакции конденсации фуллеренола $C_{60}(OH)_{12}$ с преполимером диизоцианата может заметно изменить физические свойства получаемых эластомерных продуктов. Также было обнаружено значительное увеличение прочности на разрыв, эластичности и температуры стеклования ($T_g$) эластомерных продуктов по сравнению с эластомерами, приготовленными в безводных условиях. Было установлено, что добавление воды в ходе реакции также эффективно увеличивает количество сшивающих центров.

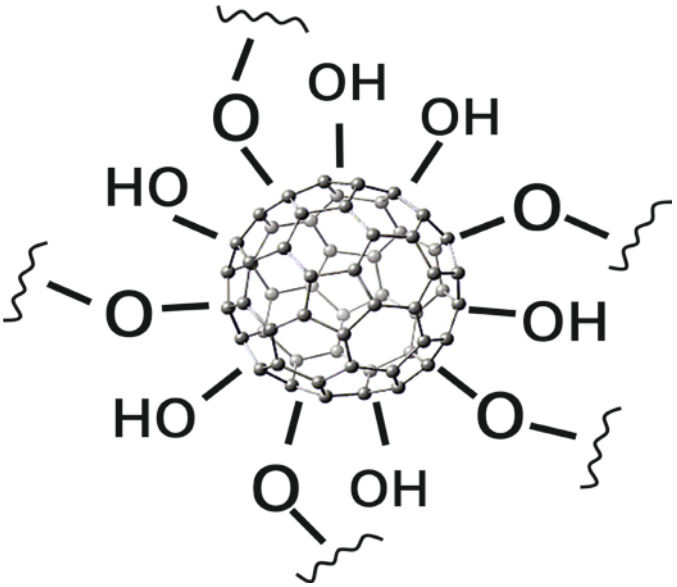


Рис. 8. Эластомер $C_{60}(OH)_{12}$-полиуретан

Эластомер $C_{60}(OH)_{12}$-полиуретан ($C_{60}(OH)_{12}$-ПУ), (Рис. 19), был использован для модификации фенол-альдегидных полимеров [62].

Так же в работе [61] изучены диэлектрические свойства нанокомпозитов $C_{60}(OH)_{19\text{-}30}$/полиуретан. Концентрация фуллеренола в полимерных цепях, соединенных через концевые группы не превышала 3%. Было выявлено, что поверхностное и объемное удельное сопротивление фуллеренол-полиуретановой полимерной сетки зависит от относительной влажности. Авторы пришли к выводу, что полученные материалы являются весьма поляризуемыми и могут быть применены для создания высокоэнергетического диэлектрического запоминающего

устройства. Кроме того, сшитые фуллеренол-полиуретановые эластомеры были использованы для проведения полимеризации *in situ*, приводящей к получению модифицированного тонкого слоя, состоящего из проводящей сетки полианилина, легированного фуллеренол-полиуретановым эластомером. Авторами так же была установлена значительная проводимость вдоль допированного слоя полианилина, при этом ухудшения эластичности и прочности на разрыв авторы не наблюдали.

Авторы [63] исследовали прочностные свойства пленок $C_{60}(OH)_{28}$/поливиниловый спирт (ПВС), при этом, процентное содержание фуллеренола варьировалось в пределах до 1%. Была установлена концентрационная зависимость механических свойств пленок $C_{60}(OH)_{28}$/ПВС (прочность, модуль упругости, удлинение при разрыве) в зависимости от концентрации фуллеренола. Было показано, что добавление 0.2 % фуллеренола, приводит к улучшению механических свойств пленок, в частности увеличению прочности на 36% (по сравнению с немодифицированными пленками поливинилового спирта). Изучены транспортные свойства сшитых мембран $C_{60}(OH)_{12}$, $C_{60}(OH)_{22\text{-}24}$/ПВС, полученных с добавлением малеиновой кислоты (МК) для повышения стабильности мембран [64]. Полученные мембраны проявили хорошие химические и транспортные свойства, что позволяет их использовать для селективной фильтрации. В частности, мембраны, содержащие ПВС+5% $C_{60}(OH)_{22\text{-}24}$+ МК характеризовались улучшенным потоком и хорошей селективностью при разделении водно-этанольных смесей (96.98% воды в фильтрате). Транспортные свойства гибридных мембран ПВС- $C_{60}(OH)_{12}$, содержащих до 5% фуллеренола изучались в процессе первапорации химически равновесных четверных смесей н-пропилацетат — уксусная кислота — н-пропанол — вода и тройных смесей н- пропилацетат — н-пропанол — вода. Все приготовленные мембраны были селективными по отношению к воде, оптимальные транспортные свойства были получены для мембран, содержащих 5% $C_{60}(OH)_{12}$ и МК.

В работе [65] проведено исследование динамических механических свойств и оптического ограничения полимерного композита, содержащего фуллеренол $C_{60}(OH)_{10\text{-}12}$ и полимерный композит на основе сополимеров 4-винилпиридина со стиролом и бутадиена со стиролом. Использование метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило авторам установить наличие водородных связей между гидроксильными группами фуллеренола и пиридиновым азотом

сополимера 4-винилпиридина со стиролом. По сравнению с немодифицированной полимерной матрицей, композит $C_{60}(OH)_{10-12}$/полимер имеет гораздо более высокий модуль упругости, возрастающий с увеличением концентрации фуллеренола. Нелинейные оптические свойства, а также оптическое ограничение материала на основе фуллеренола и сополимера 4-винилпиридина со стиролом были изучены с использованием наносекундного лазера при длине волны 532 нм (частота импульсов — 7 нс) [66]. По сравнению с индивидуальным фуллереном $C_{60}$, фуллеренол $C_{60}(OH)_{10-12}$ проявляет слабый нелинейно-оптический отклик, который можно связать с разрушением π-электронной системы молекулы $C_{60}$ в результате мультифункционализации. Кроме того, было установлено, что полистирол существенно не изменяет свойство оптического ограничения раствора фуллеренола, в то время как сополимер 4-винилпиридина со стиролом, содержащий 32 мол. % винилпиридина немного улучшает оптическое ограничение концентрированного раствора фуллеренола [67].

В работе [68] были приготовлены композиты, содержащие натуральный каучук и фуллеренол $C_{60}(OH)_{10}$. Авторы использовали два метода приготовления образцов: в первом случае образцы приготавливались путем смешения водного раствора фуллеренола с натуральным каучуком с последующей коагуляцией; во второй методике смешивали порошок фуллеренола с каучуком без использования растворителя. В первом случае фуллеренол был гомогенно распределен в резине, тогда как во втором способе фуллеренол в композите представлял собой частицы с размером вплоть до 70 μm. Далее авторами было установлено, что вулканизированный композит, полученный первым способом, обладает более высоким модулем упругости, прочностью на разрыв и растяжение, тем самым указывая на то, что мелкодисперсный фуллеренол усиливает эффект нанодобавки. Более того, полученный образец имел большую термическую стабильность (по сравнению с образцом, полученным вторым способом) в результате стабилизирующего влияния фуллеренола (за счет поглощения свободных радикалов и гелеобразующей способности во время термической обработки). В свою очередь образцы, полученные вторым способом (без использования растворителя) характеризовались меньшим стабилизирующим и упрочняющим эффектами.

**Фуллеренолы-модификаторы цементов и красок**

Современное производство конструкционных материалов невозможно без использования модификаторов. Несмотря на то, что основные процессы формирования конструкционных смесей определяются взаимодействиями между цементирующим материалом, материалом наполнителя и воды, введение модификатора позволяет изменить свойства материала и получить строительные растворы с заданными свойствами. В работах [69, 70] представлены экспериментальные данные, посвященные исследованию ударной вязкости бетона, модифицированного водорастворимым фуллеренолом $C_{60}(OH)_{22\text{-}24}$. Обычно нет необходимости проводить изучение ударной вязкости подобных материалов из-за его хрупкости и невозможности рассеивания механической энергии. Главной целью исследований данных работ является создание прочного материала, применяемого в экстремальных условиях (для строительства в условиях осуществления относительно частых или интенсивных ударных нагрузок, например, на бетонные шпалы при падении транспортируемых грузов, при обрушении селевых потоков на бетонные опоры мостов, при выпадении града на гипсовые скульптуры и т.п).

Для приготовления цемента авторами использовалась стандартная цементно-песочная смесь на основе цемента марки *“400”* и кварцевого песка – *ЦПС* (фракция *“0.6”*) в соотношении песок : цемент : вода равном 3.20 : 1.60 : 1.00. При этом навески фуллеренола отвечали содержанию последнего по отношению к массе цемента марки *“400”:* 0.00, 0.01, 0.05, 0.25, 1.00 мас. %. Жидкий цементный раствор заливался в металлические цилиндрические формы (с линейными размерами: высота $h \approx$ 20 мм, диаметр $d \approx 90$ мм) и выдерживался при комнатной температуре и естественной влажности в течение 7 сут. Таким образом, авторами были исследованы следующие материалы: образцы цемента, модифицированные фуллеренолом, замороженные образцы цемента, модифицированного фуллеренолом (замораживание проводилось в течении 24 часов при -18 ± $2^0$C), а также замороженные и оттаявшие образцы (при 25 ± $2^0$C в течении 24 часов). Для испытания образцов авторами использовался метод, методически весьма близкий к испытаниям по Гарднеру (“метод падающего металлического шара”). Испытания для определения удельной ударной вязкости α выполнялись путем многократного (N раз) свободного падения

груза — стального шара массой m (кг) на каждый образец с объемом V (м³) с высоты h м до разрушения образца. Результаты испытаний рассчитывались по формуле:

$$\alpha = \frac{mghN}{V} \qquad (1),$$

Где g - ускорение свободного падения (g≈9.81 м/с$^2$).

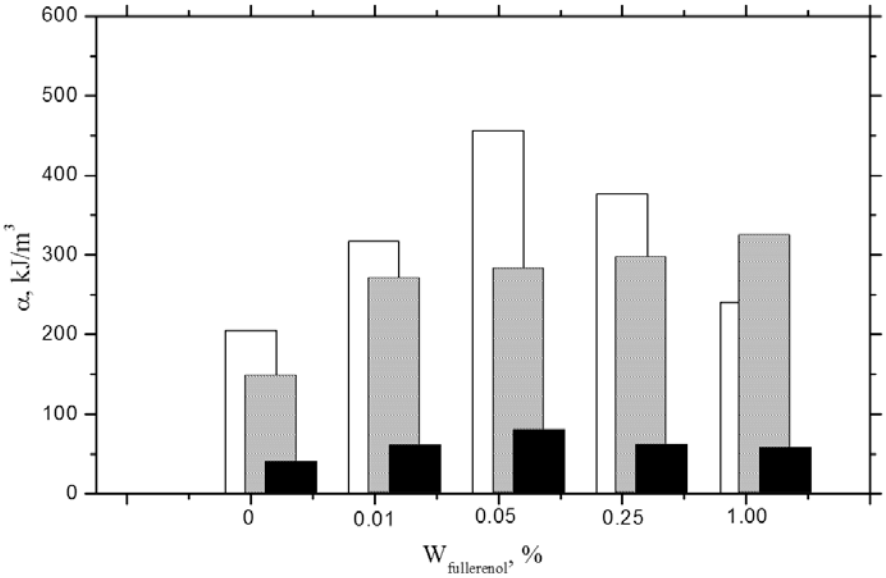


Рис. 9 . Зависимость между ударной вязкостью образцов и содержанием фуллеренола $C_{60}(OH)_{22-24}$ в цементе для замороженных образцов (белая область), оттаявших образцов (черная область) и образцов, которые не замораживались (серая область). $\alpha$ - удельная ударная вязкость, W – массовая доля фуллеренола. Погрешность в определении удельной ударной вязкости составляла 8-12 %

Полученные зависимости позволяют сделать следующие выводы:

(1) зависимость удельной ударной вязкости для цементного камня - $\alpha(C_{фуллеренол})$ проходит через выраженный максимум, как для замороженных, так и для размороженных образцов;

(2) практически для всех образцов цемента наблюдается значительное увеличение ударной вязкости при наномодифицировании (при оптимальной из изученных концентрации - $\alpha$ возрастает на 99 отн. % для размороженных и на 124 отн. % для размороженных образцов цементного камня).

Авторами работы [71] были изучены такие характеристики водорастворимой и модифицированной фуллеренолом ($C_{60}(OH)_{22-24}$) грунт-эмали как устойчивость к истиранию и адгезионная стойкость по отношению к стали. Указанные

характеристики являются наиболее важными для эмалей и красок, нанесенных на поверхность металлов и сплавов. Эксперименты проводились при комнатной температуре (20 ± 2°C), атмосферном давлении и относительной влажности воздуха 60-70%. Первоначальная толщина покрытия исследуемых образцов составляла δ = 20 ± 3 мкм. Корунд №63 был использован в качестве абразива для истирания поверхностного слоя. Сопротивление истиранию поверхности (χ) было рассчитано на основе уравнения (2):

$$\chi = \frac{M_{abrasive}}{\delta} \qquad (2)$$

где $M_{\text{abrasive}}$ – масса абразивного материала, необходимая для износа покрытия; δ – толщина износа покрытия.

На Рис. 10 показана устойчивость к истиранию краски на водной основе ВАК ВД-АК-012РК, модифицированный фуллеренолом $C_{60}(OH)_{22\text{-}24}$ на стали. (первичная устойчивость к истиранию первых 5 мкм покрытия и устойчивость к полному истиранию).

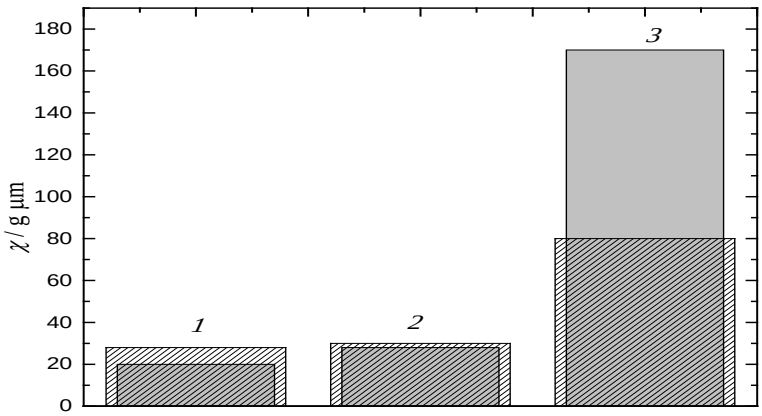


Рис. 10. Сопротивление истиранию краски на водной основе ВАК ВД-АК-012РК, модифицированной фуллеренолом $C_{60}(OH)_{22\text{-}24}$ на стали (устойчивость к первичному истиранию – серая область, устойчивость к полному истиранию – заштрихованная область). Концентрации фуллеренола:: *1*- 0 моль·л$^{-1}$, *2*-2.5·10$^{-4}$ моль·л$^{-1}$, *3*-4.2 10$^{-3}$ моль·л$^{-1}$

Из рисунка видно, что добавление небольшого количества фуллеренола (до $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$) значительно увеличивает сопротивление к истиранию покрытия (на 7 и 25% для первичного и полного истирания). Дальнейшее увеличение концентрации фуллеренола (до $4.2 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$) приводит к крайнему резкому увеличению сопротивления к истиранию в 8.3 раза (730 %) для первичного истирания и в 2.9 раза (190 %) для полного истирания.

Тот же материал и тоже красочное покрытие были использованы нами для испытания адгезионной стойкости (нестойкости) краски на стали. Для определения авторами [72] был использован метод так называемых “решетчатых надрезов”. Адгезионная стойкость покрытия *(as)* определялась как отношение площади, оставшейся неотслоенной *($S_{res}$)* к общей площади покрытия “клейкой лентой” *($S_{total}$)*, выраженная в отн.%. Соответственно, адгезионная нестойкость *(ais)* определяется как разность между 100 отн.% и *as:*

$$as = \left[ \frac{S_{res}}{S_{total}} \right] \cdot 100\% \qquad (3)$$

$$ais = 100 - as = \left[ \frac{S_{destr}}{S_{total}} \right] \cdot 100\% \qquad (4)$$

где $S_{destr}$ – площадь разрушенной при отслаивании поверхности покрытия. На рисунке 25 представлена зависимость *ais* от концентрации фуллереновой сажи в краске в том же концентрационном диапазоне, что и при измерении устойчивости к истиранию. На рисунке показана зависимость между *ais* и концентрацией фуллеренола $C_{60}(OH)_{22\text{-}24}$ в краске. Аналогично ранее описанному подходу, введение небольших количеств $C_{60}(OH)_{22\text{-}24}$ (до концентрации $2.5 \cdot 10^{-4}$ М) значительно уменьшает адгезионную нестойкость (на 29 %). Дальнейшее увеличение концентрации фуллеренола (до $4.2 \cdot 10^{-3}$ М) сводит адгезионную нестойкость до нулевого уровня.

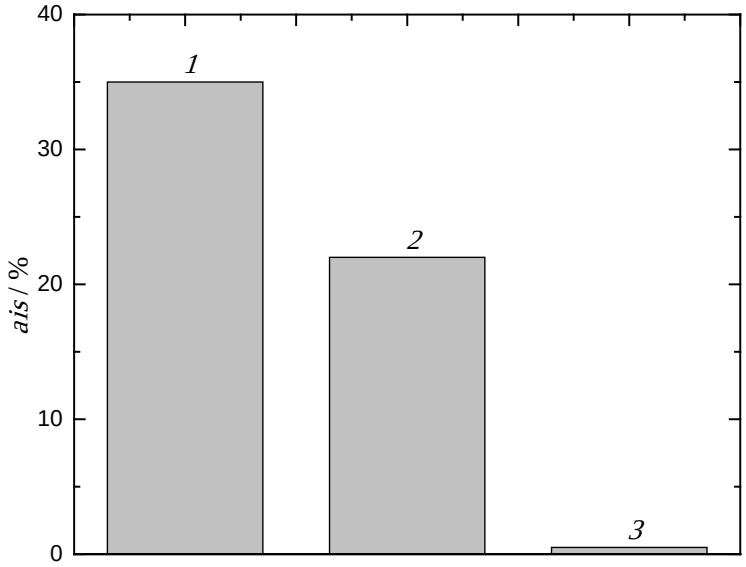


Рис. 11. Адгезионная нестойкость (*ais*) покрытия краски ВАК ВД-АК-012РК, модифицированной фуллеренолом $C_{60}(OH)_{22-24}$. Концентрации фуллеренола:: *1*- 0 моль·л$^{-1}$, *2*-2.5·10$^{-4}$ моль·л$^{-1}$, *3*-4.2 10$^{-3}$ моль·л$^{-1}$

**1.6. Фазовые равновесия, содержащих легкие фуллерены и их производные**

Анализ массива литературных данных по растворимости индивидуальных легких фуллеренов ($C_{60}$, $C_{70}$) при комнатной температуре. Экспериментальные данные по изотермической растворимости индивидуальных легких фуллеренов представлены и соответствуют литературным источникам [73-83] позволяет выявить следующие закономерности: значения растворимости индивидуальных легких фуллеренов ($C_{60}$, $C_{70}$) имеет один порядок величины, но может в несколько раз отличаться друг от друга, именно на этом свойстве может быть основан один из наиболее эффективных способов разделения промышленных фуллереновых смесей; фуллерены практически нерастворимы в полярных растворителях, и малорастворимы в ациклических предельных углеводородах, причем для последних отмечена закономерность возрастания растворимости при увеличении числа углеродных атомов, что, в свою очередь, указывает на несущественную роль сольватационного механизма растворения; наибольшая растворимость фуллеренов наблюдается в таких растворителях, для которых величина удельной энтальпии растворения, отнесенной к

объему молекулы растворителя, близка к соответствующему значению для молекулы фуллерена [73, 74, 80, 83]. Примером подобного рода растворителей могут служить ароматические углеводороды и их производные.

### 1.6.1. Влияние температуры на растворимость фуллеренов. Термодинамическое описание фазовых равновесий растворимости в системах, содержащих легкие фуллерены

Процесс растворения фуллеренов включает в себя несколько стадий, которые обуславливают следующие энергетические эффекты: эндотермическое разрушение кристаллической решетки фуллерита, разрыв связей растворитель-растворитель, а также компенсирующий данные энергетические затраты экзотермический процесс сольватации (физической или химической), в тех случаях, когда молекулярные поля растворителя и растворенного вещества близки (правило Семенченко) и имеют место взаимодействия типа растворенное вещество – растворитель [84].

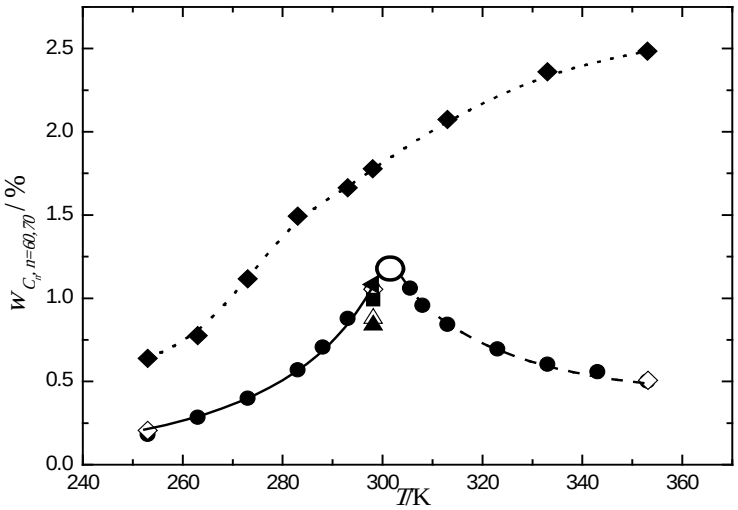


Рис. 12. Температурная зависимость растворимости фуллерена $C_{60}$ (сплошная и пунктирная линии) и $C_{70}$ (точечная линия) в 1,2-диметилбензоле. Сплошная линия соответствует кристаллизации сольвата $C_{60}$•$2C_6H_4(CH_3)_2$, пунктирная линия соответствует кристаллизации несольватированного$C_{60}$. “○” – точка диссоциации бисольвата $C_{60}$•$2C_6H_4(CH_3)_2$ по реакции: $C_{60}$•$2C_6H_4(CH_3)_2$(тв.)→$C_{60}$(тв.) + $2C_6H_4(CH_3)_2$(жидк.). ●-[45]; ■-[43]; ▲-[48]; ◀-[56]; Δ-[57]; ◊-[58], .♦-[45]

В отличие от большинства неполярных органических соединений, энтальпия растворения $C_{60}$ является отрицательной величиной (имеет место экзотермический

эффект растворения), следовательно, воспользовавшись уравнением Вант-Гоффа, отражающим температурную зависимость растворимости, можно выявить совершенно нетипичный для неэлектролитов случай уменьшения растворимости с ростом температуры, реально наблюдающийся после нонвариантной точки максимума растворимости (Рис.12.), в которой имеет место фазовый переход первого рода, обусловленный потерей сольватной оболочки (точка О).

Впервые подобного рода зависимости были выявлены в работе Руоффа и соавт. для систем $C_{60}$ - гексан, -толуол и -сероуглерод [73]. Подобный тип температурной зависимости растворимости является довольно распространенным для бинарных водно-солевых систем, последние имеют место в случае систем $NaF-H_2O$, $CaF_2-H_2O$, $NH_4HF_2-H_2O$, $ZrOCl_2-H_2O$, $MgSO_3-H_2O$, $CuSO_4-H_2O$ и т.д. (Рис. 13) [85].

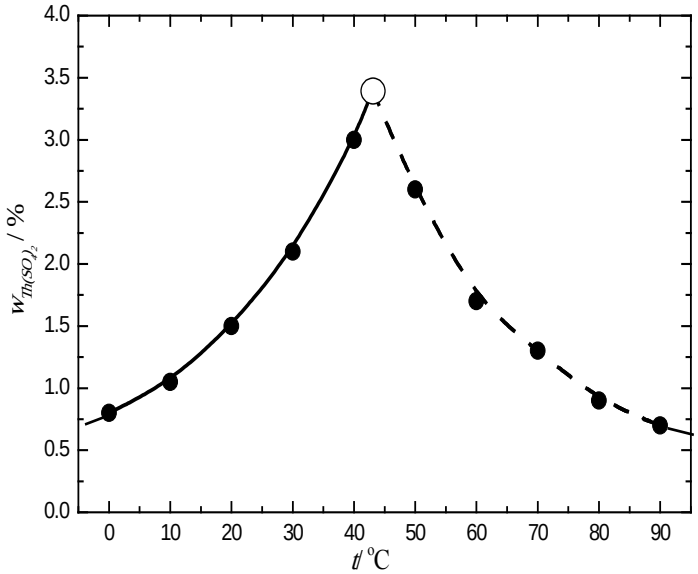


Рис. 13. Температурная зависимость растворимости сульфата тория в воде. Сплошная линия соответствует кристаллизации кристаллогидрата $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$, пунктирная линия соответствует кристаллизации $Th(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$. “○” – точка диссоциации кристаллогидрата $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ по реакции: $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$(тв.)$\rightarrow Th(SO_4)_2 \cdot 5H_2O + 4H_2O$ (жидк.).

Напротив, на Рис. 12 представлена политерма растворимости $C_{70}$ в 1,2-диметилбензоле, имеющая сигмоидную форму и отражающая бессольватный характер растворения. Авторами работы [86] была построена «ориентировочная»

фазовая диаграмма для бинарной системы $C_{60}$-сера (Рис.14), в случае, когда процесс растворения протекает через стадию образования фуллеренового сольвата.

Подобные фазовые диаграммы были получены в работах для систем $C_{60}$-бромбензол, $C_{60}$-1,2-диметилбензол, $C_{60}$-1,2-дихлорбензол, $C_{60}$-1,2-дихлорбензол, $C_{60}$-сера [86-90].

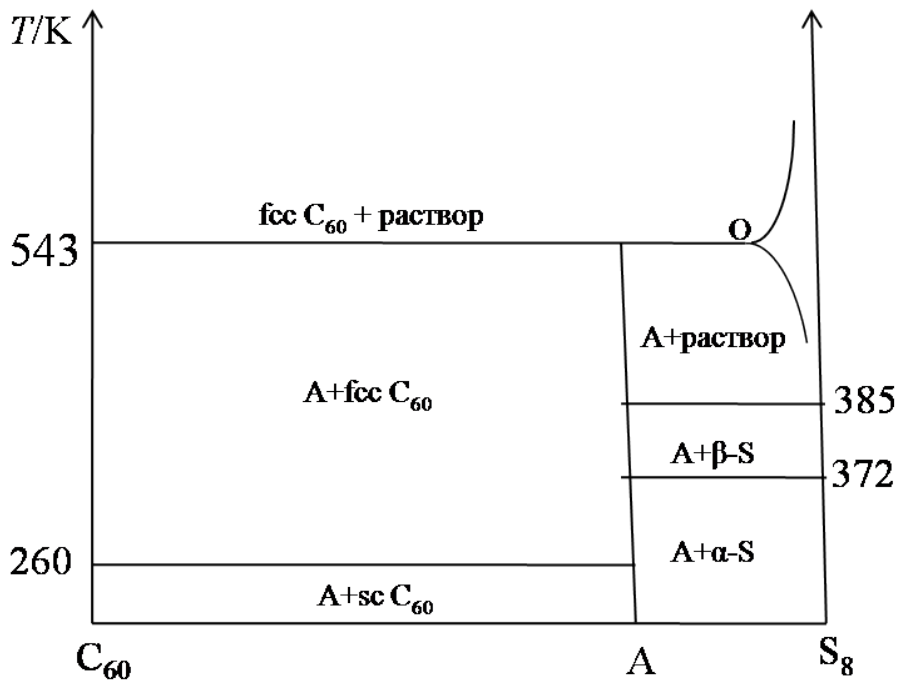


Рис. 14. Фазовая диаграмма в системе $C_{60}$-S.[66] Точка O на фазовой диаграмме - нонвариантная точка максимума растворимости, в которой происходит инконгруэнтное плавление сольвата. fcc $C_{60}$- кубическая гранецентрированная решетка $C_{60}$; sc $C_{60}$- простая кубическая решетка $C_{60}$

В случае, когда процесс десольватации протекает в несколько стадий,

$$C_{60}nS(s) = C_{60}mS(s) + (n-m)S(liq) \quad (1)$$

$$C_{60}mS(s) = C_{60}(s) + mS(liq) \quad (2),$$

на диаграмме растворимости, появляются две перетектические точки (точки O и O' на рис. 15).

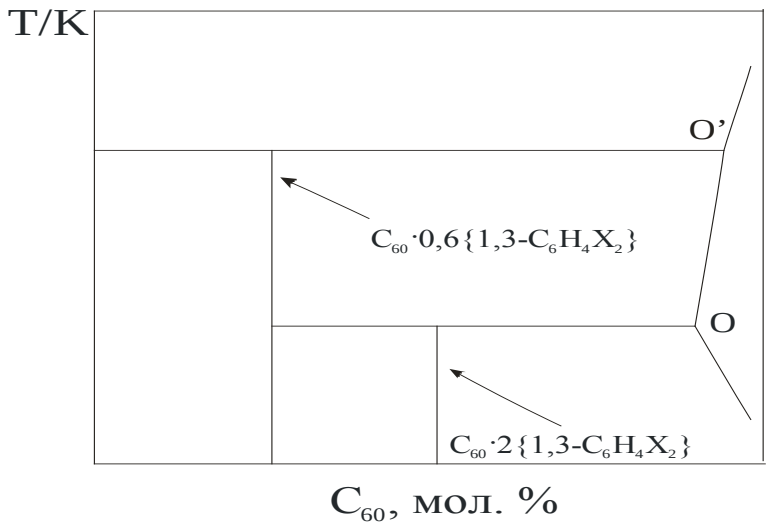


Рис. 15. Фазовая диаграмма в системе $C_{60}$-1,3-$C_6H_4X_2$.(X=$CH_3$, Cl, Br).

Данный тип фазовых диаграмм был зафиксирован для бинарных систем $C_{60}$-1,3-$C_6H_4X_2$, где X=$CH_3$, Cl, Br [89]. К настоящему времени известно более 50 бинарных систем индивидуальный легкий фуллерен ($C_{60}$, $C_{70}$) – растворитель, в которых установлено образование твердых кристаллосольватов (данные о составе кристаллосольватов легких фуллеренов представлены в литературных источниках [84-103]).

Кратко остановимся на теориях, объясняющих немонотонный ход температурных зависимостей растворимости. Например, авторами работ [83, 104] была построена статистическая модель, объясняющая немонотонную температурную зависимость растворимости как следствие фазового перехода I рода в кристаллическом $C_{60}$, который имеет место при температуре 260 К и приводит к ориентационному разупорядочению молекул и перестройке кристаллической структуры. Авторы предположили образование фуллереновых кластеров (агрегатов, содержащих 5-40 молекул $C_{60}$) на участке политермы, характеризующимся увеличением растворимости до точки максимума растворимости (260 К). В свою очередь, ветвь, отвечающая уменьшению растворимости, характеризуется термическим распадом фуллереновых агрегатов. Однако предложенная теория оказалась неспособной объяснить различие в температурах максимума растворимости в ряду систем: $C_{60}$-гексан, -толуол, -сероуглерод, *о* – ксилол, т.к. исходит из предположения о том, что температуре максимума растворимости соответствует точка фазового перехода (260 К) в кристаллическом $C_{60}$. Еще одна

термодинамическая модель, описывающая немонотонный ход температурных зависимостей растворимости, была предложена М.В. Коробовым и соавт. [87, 88]. В этих работах были предложены уравнения описывающие кривые растворимости до и после нонвариантной точки максимума растворимости (рис. 13). На основе условий совмещенного химического и фазового равновесия на обеих ветвях (низкотемпературной и высокотемпературной) политермы растворимости авторами было получено уравнение 3 для низкотемпературной ветви политермы растворимости и уравнение 4 (уравнение Вант-Гоффа) для высокотемпературной ветви политермы растворимости:

$$\left(\frac{dx_{C_{60}}}{dT}\right)_P = \frac{\Delta h_{C_{60}}^{(раств.)} - \frac{\Delta h(kC_{60} \cdot lB)}{k}}{RT^2} \qquad (3),$$

где $\Delta h_{C_{60}}^{(раств)}$-парциальная мольная энтальпия растворения $C_{60}$ с образованием насыщенного раствора с мольной долей растворенного вещества равной x, $\Delta h(kC_{60} \bullet lB)$-тепловой эффект реакции образования сольвата из чистых фуллерена и растворителя, k, l-стехиометрические коэффициенты для реакции образования фуллеренового сольвата по схеме: $kC_{60}^{(l)} + lB^{(l)} = kC_{60} \cdot lB^{(s)}$; T- абсолютная температура; R- универсальная газовая постоянная [37,56,78]

$$\left[\frac{d \ln x_{C_{60}}^{(l)}}{dT}\right]_P = \frac{\Delta h_{C_{60}}^{(раств.)}}{RT^2} \qquad (4),$$

где $\Delta h_{C_{60}}^{раств.}$- парциальная мольная энтальпия растворения $C_{60}$ с образованием насыщенного раствора состава x; T- абсолютная температура; R- универсальная газовая постоянная.

Следует подчеркнуть, что уравнения 3 и 4 были получены исходя из предположения о псевдоидеальности растворов фуллеренов, что в свою очередь подразумевает постоянство коэффициента активности фуллерена в насыщенном растворе и его независимость (пренебрежимо малую зависимость) от температуры и состава во всей концентрационной области. При этом могут наблюдаться положительные (в случае ассоциации фуллеренов) или отрицательные (например, при

сольватации фуллеренов) отклонения от идеальности. Косвенным доказательством постоянства коэффициента активности фуллеренов в растворах являются экспериментальные данные, полученные в работе. Авторами работы [105] был установлен факт отсутствия концентрационной зависимости парциального мольного объема $C_{60}$ для 12 органических растворителей в широком диапазоне концентраций – от бесконечно разбавленных до насыщенных растворов (Рис. 16). Отсутствие функциональной зависимости парциального мольного объема $C_{60}$ от концентрации наблюдается только в двух случаях: $\gamma(C_{60})=1$ (случай идеального раствора) и $\gamma(C_{60})=const$ во всей концентрационной области (случай бесконечно разбавленного раствора имеющий место в случае растворов $C_{60}$) [106].

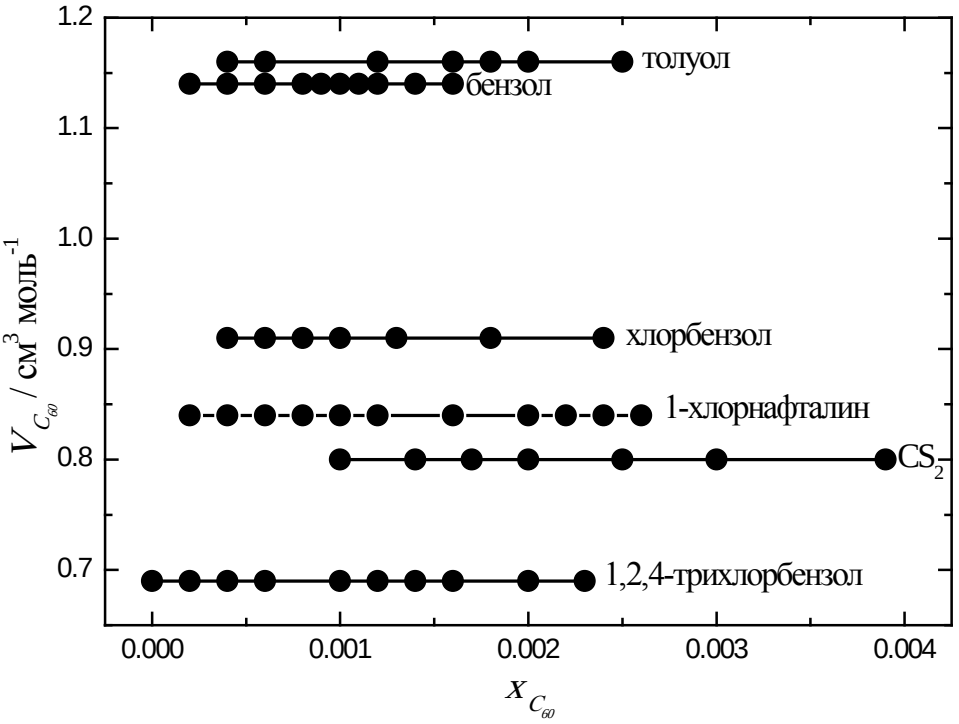


Рис. 16. Зависимость парциального мольного объема $C_{60}$ ($V(C_{60})$) от мольной доли ($x$).

Авторами работы [107] был рассмотрен случай образования фуллереновых твердых растворов с растворителем. В этой работе упоминается о том, что в некоторых случаях в твердой фазе образуются нестабильные соединения; происходят неконтролируемые потери растворителя. Авторами было сделано предположение о

возможности образования твердых растворов на основе фуллерена (тип твердых растворов не обсуждается).

Например, в случае тетрахлорметана разные авторы сообщали об образовании различных сольватов (1:13.7, 1:13, 1:12, 1:10).

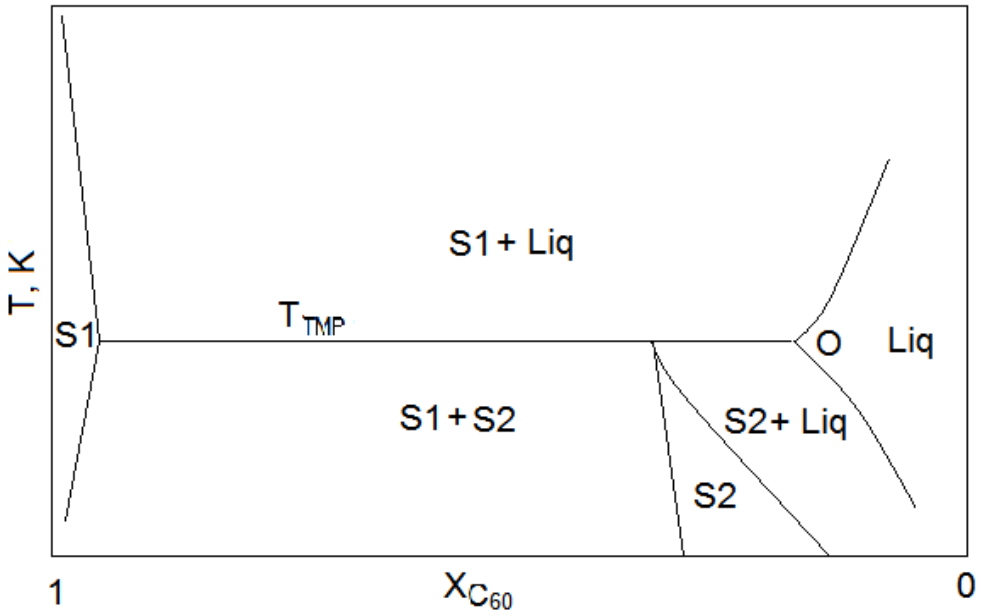


Рис 17. Фазовая диаграмма бинарной системы $C_{60}$-растворитель, в случае, когда в твердой фазе образуются твердые растворы. S1, S2 – различные твердые растворы, область S1+S2 – моновариантная область, отвечающая разрыву сплошности, O-перетектическая точка отвечающая максимуму растворимости, правее O следует бивариантная область существования раствора.

Авторами работы [107] также был построен «ориентировочный» вид фазовой диаграммы с учетом образования твердых растворов (Рис. 1.9) и получено уравнение для описания температурной зависимости растворимости:

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_P = \frac{x'\left[h_{C_{60}}^{(l)} - h_{C_{60}}^{(s)}\right] + (1-x')\left[h_B^{(l)} - h_B^{(s)}\right]}{T(x'-x)\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,P}} \qquad (5),$$

где $h_{C_{60}}^{(s)}$, $h_{C_{60}}^{(l)}$ - парциальные мольные энтальпии фуллерена в твердой и жидкой фазах, $h_B^{(s)}$, $h_B^{(l)}$ - парциальные мольные энтальпии растворителя в твердой и жидкой фазах; x и x’ – мольные доли фуллерена в твердом растворе и жидкой фазе; T – абсолютная температура.

### 1.6.2. Фазовые равновесия в системах, содержащие водорастворимые производные фуллерена на примере фуллеренола

Анализ литературы показывает, что растворимость фуллеренолов сильно зависит от состава вещества (количества гидроксильных групп, наличия натриевых форм и т.д.) [108].

Авторы работ [108-116] изучили растворимость фуллеренолов $C_{60}(OH)_{22-24}$ и $C_{70}(OH)_{12}$ в воде в интервале температур 293-353 К, а также в тройных системах фуллеренол $C_{60}(OH)_{22-24}$-неорганическая соль ($Pr(NO_3)_3$, $YCl_3$, $CuCl_2$, $UO_2SO_4$) – вода. Экспериментальные данные по растворимости в бинарных системах фуллеренолы-вода представлены на Рис. 18.

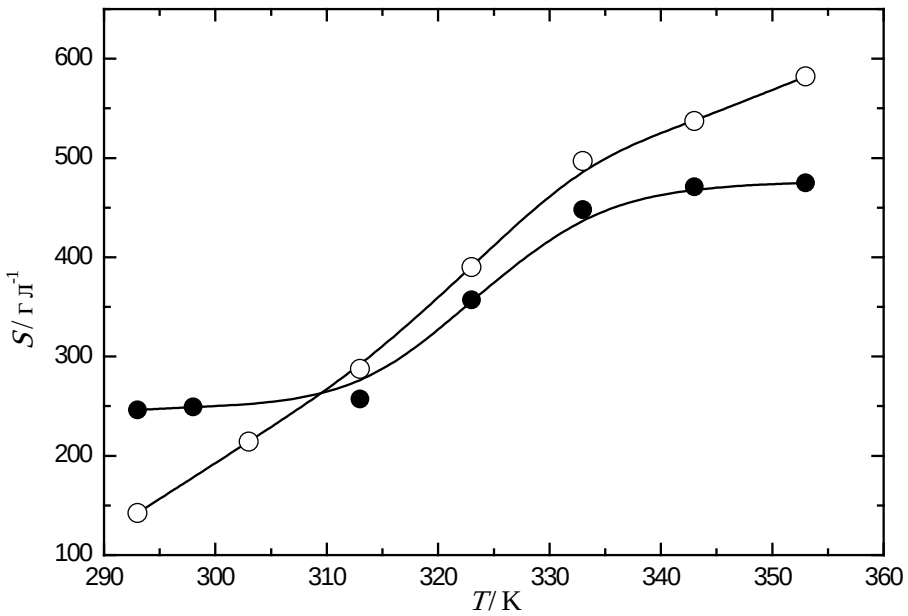


Рис. 18. Температурные зависимости растворимости фуллеренолов ($C_{60}(OH)_{22-24}$ (●), $C_{70}(OH)_{12}$ (○)) в воде. *S* – объемная концентрация фуллеренолов в насыщенном растворе

Из Рис. 18 отчетливо видно, что растворимость фуллеренолов монотонно увеличивается с ростом температуры, при этом формы кривых $S(T)$ являются довольно сложными. Однако, данный экспериментальный факт не являются удивительным, т.к. аналогичные зависимости были получены для бинарных систем $C_{70}$-*о*-ксилол (на ветви кристаллизации $C_{70}$) и $C_{60}$-α-хлор(бром)нафталин (ветвь кристаллизации сольватированного фуллерена) [117, 118].

На рисунке 19 для примера представлена диаграмма растворимости тройной системы $C_{60}(OH)_{22-24}$-NaCl-$H_2O$ при 298 K [108, 118].

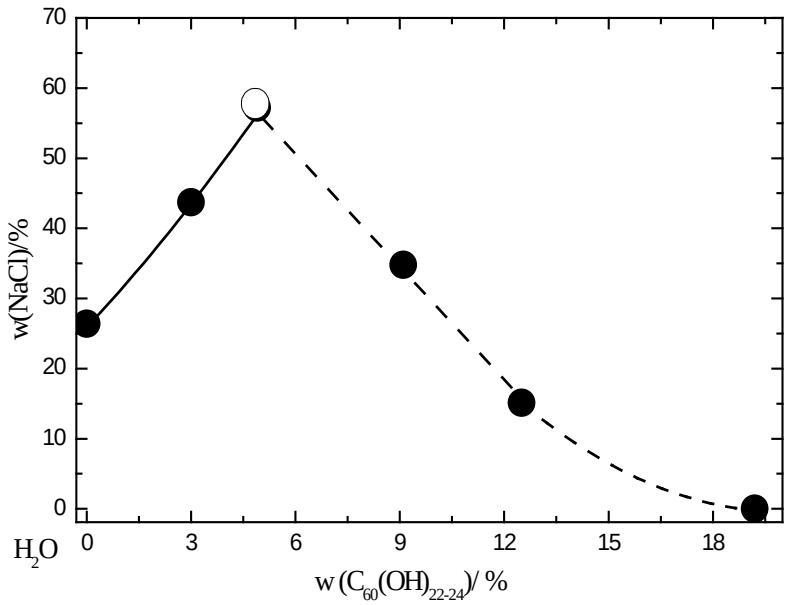


Рис. 19. Диаграмма растворимости тройной системы $C_{60}(OH)_{22-24}$-NaCl-$H_2O$ при 298 K. Сплошная линия отвечает кристаллизации NaCl; пунктирная линия соответствует кристаллизации $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30\ H_2O$. *w*(NaCl), *w*($C_{60}(OH)_{22-24}$) – массовые доли фуллеренола и хлорида натрия в водном растворе. “O” соответствует совместному насыщению обеими твердыми фазами

Как видно из рисунка, диаграмма состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации кристаллогидрата $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ и безводного хлорида натрия, и содержит одну нонвариантную точку эвтонического типа, отвечающую совместному насыщению обеими вышеуказанными твердыми фазами. При этом на ветви кристаллизации $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ наблюдается так называемый эффект высаливания (т.е. уменьшения растворимости фуллеренола при увеличении концентрации хлорида натрия), а на ветви кристаллизации хлорида натрия – всаливания (т.е., наоборот, увеличения растворимости хлорида натрия при увеличении концентрации фуллеренола), причем последний эффект выражен весьма сильно – концентрация галита в массовых % возрастает более, чем вдвое. Данный факт может быть объяснен тем, что первые порции фуллеренола очень существенно структурируют воду и уплотняют ее, создавая гигантские кластеры, тоже вероятно происходит и в водно-солевом растворе, причем ионы NaCl, возможно, принимают активное участие в

процессе кластеризации. Последующие же порции фуллеренола оказывают заметно меньшее воздействие на структуру растворителя. В целом же, можно уверенно констатировать, что препараты типа $C_{60}(OH)_{22-24}$ вполне совместимы с водными растворами галита произвольных концентраций. Экспериментальные данные по растворимости в тройных системах $C_{60}(OH)_{22-24}$- +неорганическая соль+$H_2O$ представлены в таблице [108, 112, 113, 115].

Табл. 2. Растворимость в тройных системах $C_{60}(OH)_{22-24}$- +неорганическая соль+$H_2O$ при 298 К

| w($C_{60}(OH)_{22-24}$)/% | w(соли) /% | Состав твердой фазы | w($C_{60}(OH)_{22-24}$)/% | w(соли) /% | Состав твердой фазы |
|---|---|---|---|---|---|
| **$C_{60}(OH)_{22-24}$+ $Pr(NO_3)_3$+$H_2O$** | | | | | |
| 19.1 | 0.0 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ | 12.6 | 25.0 | $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ |
| 19.0 | 25.4 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ | 7.0 | 13.3 | $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ |
| 19.0 | 50.5 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ + $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ | 5.9 | 13.3 | $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ |
| 18.6 | 53.0 | $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ | 4.1 | 15.2 | $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ |
| 14.4 | 37.4 | $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ | 2.5 | 34.13 | $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ |
| | | | 0.0 | 54.5 | $Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ |
| **$C_{60}(OH)_{22-24}$+ $UO_2SO_4$+ $H_2O$** | | | | | |
| 19.1 | 0.0 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ | 2.0 | 43.7 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ |
| 7.7 | 3.2 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ | 1.16 | 62.2 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ + $UO_2SO_4\cdot 3H_2O$ |
| 1.9 | 11.4 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ | 1.17 | 61.5 | $UO_2SO_4\cdot 3H_2O$ |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.4 | 22.8 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ | 0.0 | 61.5 | $UO_2SO_4\cdot 3H_2O$ |
| 2.5 | 29.6 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ | | | |
| **$C_{60}(OH)_{22-24}$+ $CuCl_2$ + $H_2O$** | | | | | |
| 0.0 | 43.1 | $CuCl_2\cdot 2H_2O$ | 9.9 | 14.6 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ |
| 2.1 | 44.9 | $CuCl_2\cdot 2H_2O$ | 13.7 | 8.2 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ |
| 4.5 | 48.9 | $CuCl_2\cdot 2H_2O$ | 15.4 | 3.8 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ |
| 5.2 | 50.6 | $CuCl_2\cdot 2H_2O$ + $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ | 16.0 | 0.0 | $C_{60}(OH)_{22-24}\cdot 30H_2O$ |

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Характеристики реагентов

В настоящей работе использовались реагенты, приведенные в Табл. 3.

Таблица 3. Характеристики реагентов

| Реагент | Формула | Чистота | Производитель |
|---|---|---|---|
| фуллерен | $C_{60}$ | 99,5% | ЗАО «ИЛИП», СПб |
| *о*-ксилол | $C_6H_4(CH_3)_2$ | ХЧ | ВЕКТОН, СПб |
| ДБУ | $C_9H_{16}N_2$ | 99% | Sigma-Aldrich |
| α-бромма лоновый эфир | $BrCH(COOC_2H_5)_2$ | 98% | Sigma-Aldrich |
| толуол | $C_6H_5CH_3$ | ЧДА | ВЕКТОН, СПб |
| гидрид натрия | NaH | 60% дисперсия в минеральном масле | Sigma-Aldrich |
| метанол | $CH_3OH$ | ХЧ | ВЕКТОН, СПб |
| дихлорметан | $CH_2Cl_2$ | ХЧ | ВЕКТОН, СПб |
| соляная кислота | HCl | ХЧ | ВЕКТОН, СПб |

### 2.2. Синтез карбоксилированного фуллерена $C_{60}$

За основу была предложена методика для синтеза карбоксилированного фуллерена $C_{60}$ (рис. 20) [163-166], состоящая из двух стадий:

1. *Реакция циклопропанирования или реакция Бингеля*

Схема реакции циклопротонирования легкого фуллерана $C_{60}$ предствлена на Рис.20. Первоначально был приготовлен насыщенный раствор. Для этого навеску

фуллерена $C_{60}$ (5.06 г) растворили в 360 мл *о*-ксилола (растворимость при $25^0$C составляет 15.6 г/л согласно [167]). Затем в насыщенный раствор добавили 17.95 мл ДБУ (диазабициклоундецен) и 20.45 мл *α*-броммалоновой кислоты. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 14 дней при комнатной температуре. После завершения реакции из реакционной смеси отгоняли растворитель при температуре $60^0$C и давлении P=0.01 мм. рт. ст. Далее полученный продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, затем эфир отгоняли. Полученный осадок высушивали при температуре $60^0$C на воздухе.

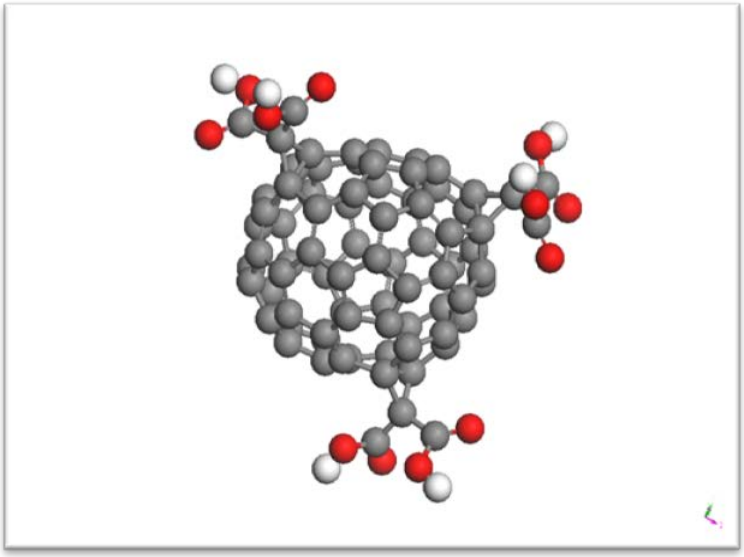

Рис.20. Строение карбоксилированного фуллерена $C_{60}$ ($C_{60}[C(COOH)_2]_3$)

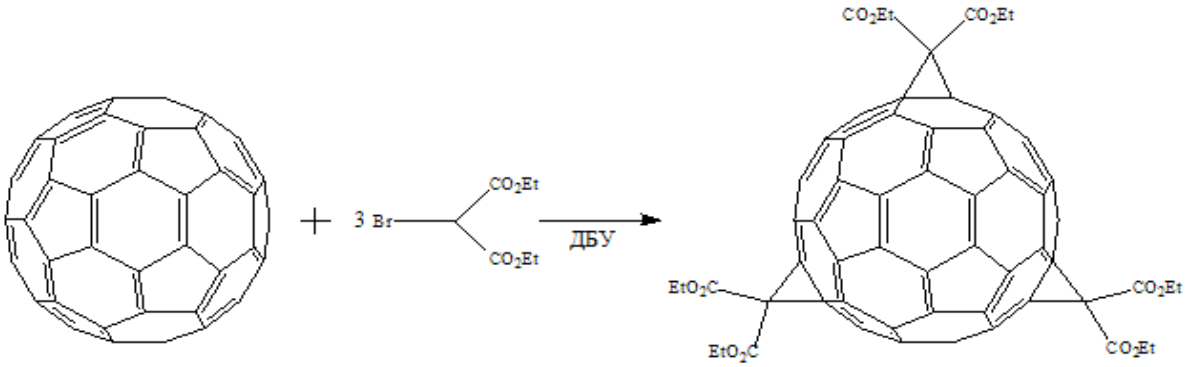


Рис. 21. Схема реакции циклопротонирования фуллерена $C_{60}$.

*2. Гидрогенолиз*

Схема гидрогенолиза полученного сложноэфирного производного фуллерена $C_{70}$ представлена на Рис.21. В первую очередь, сложноэфирное производное фуллерена $C_{70}$ растворили в толуоле. Далее добавиляли 2.89 г гидрида натрия и

кипятили реакционную смесь в течение 1.5 часов. Затем к остывшему раствору добавляли хлористый метилен до прекращения выделения газа. После чего из реакционной смеси отгоняли растворитель при температуре $80^0$С и давлении P=0.01 мм. рт. ст. Полученный осадок экстрагировали дихлорметаном, далее отфильтровали и высушили в вакууме при $60^0$С в течение 5 часов. Выход реакции составил 85%.

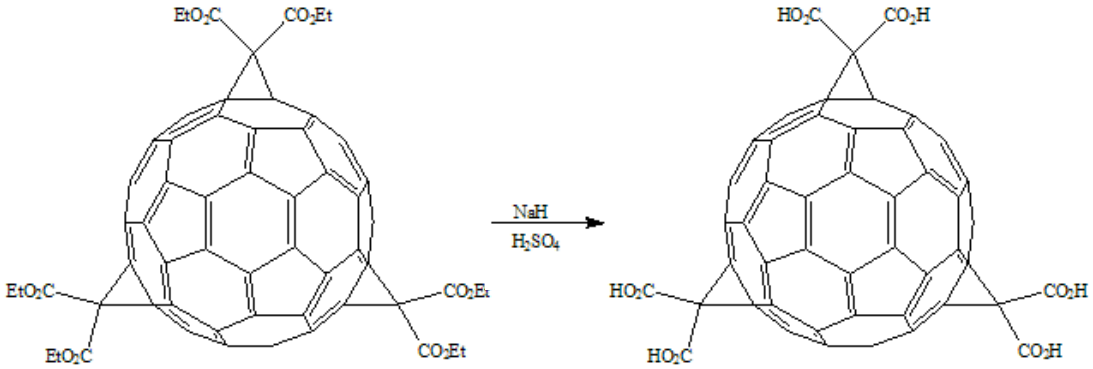


Рис. 22. Схема реакции гидрогенолиза сложноэфирного производного фуллерена.

## 2.3. Идентификация карбоксилированного фуллерена $C_{60}$

Идентификация трис-малоната легкого фуллерена $C_{60}$ была проведена следующими физико-химическими методами: элементный анализ, ИК-спектроскопия, масс спектрометрия, жидкостная хроматография, электронная спектроскопия, термический анализ кристаллогидрата.

### *Элементный анализ карбоксилированного фуллерена $C_{60}$*

Элементный анализ трис-малоната фуллерена $C_{60}$ проводился на анализаторе EuroEA3028HT Eurovector Element C–H–N. Результат анализа позволил установить брутто формулу карбоксилированного фуллерена $C_{60}$: $C_{60}[C(COOH)_2]_3$.

Табл. 4. Элементный анализ карбоксилированного фуллерена $C_{60}$.

| Элемент | Теоретическое количество $C^{cal}$ (% масс) | Экспериментальное количество $C^{exp}$ (% масс) | $\lvert C^{cal} - C^{exp} \rvert$ (% масс) |
|---|---|---|---|
| C | 80.71 | 80.73 | 0.002 |
| H | 0.59 | 0.54 | 0.005 |
| N | 18.70 | 18.73 | 0.003 |

***ИК-спектроскопия карбоксилированного фуллерена* $C_{60}$**

Был снят ИК-спектр (4000-400 см$^{-1}$) на приборе Shimadzu FTIR-8400S с использованием в качестве образца твердых таблеток трис-малоната фуллерена $C_{60}$ в сухом KBr. ИК-спектр представлен на рисунке 21. Экспериментально полученные пики поглощения в $\tilde{\nu}$ (см$^{-1}$) были следующими: 3470, 1811, 1723, 1715, 1431, 1405, 1410, 1222, 1231, 1057, 820, 833, 730, 580, 528, 522.

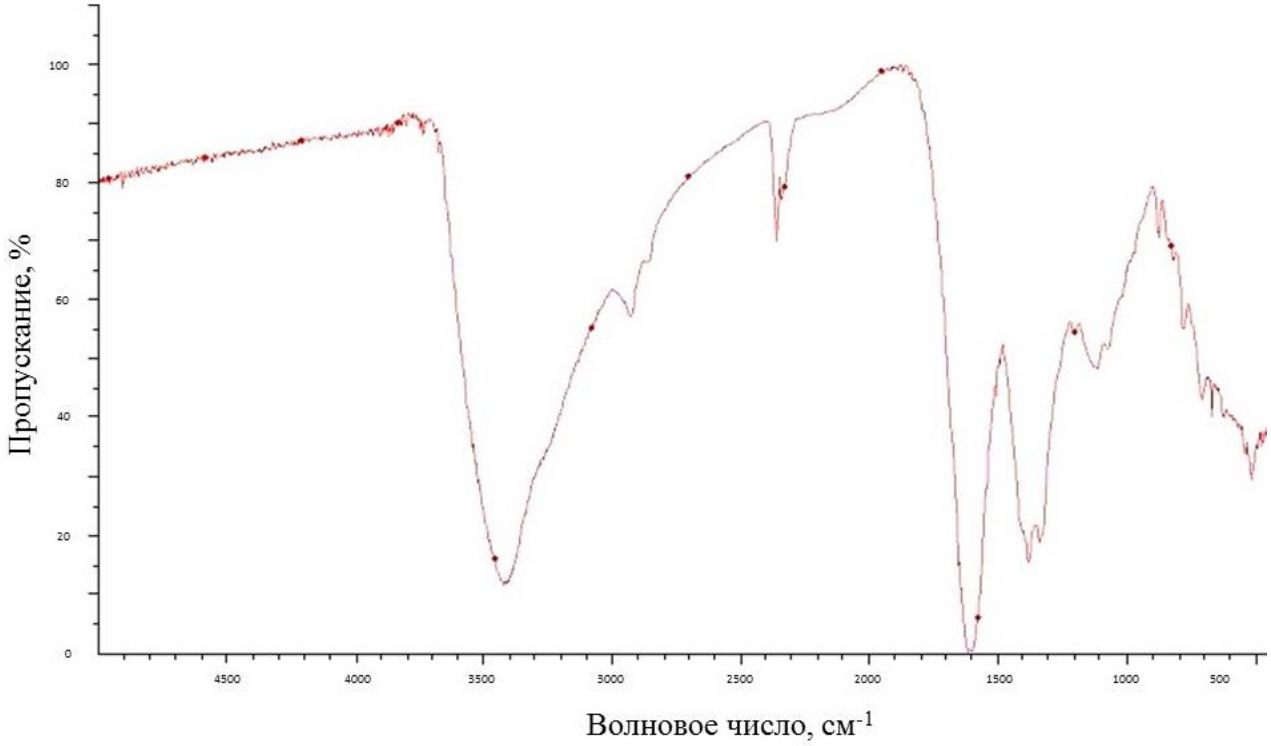


Рис. 23. ИК-спектр трис-малоната фуллерена $C_{60}$.

Очевидно, что длинноволновая часть спектра 522-1715 см$^{-1}$ соответствует колебаниям С-С связей в структуре фуллерена $C_{60}$; коротковолновая часть спектра $\tilde{\nu}$ = 1700 - 1725 см$^{-1}$ соответствует колебаниям С=О связей в малонатных группах $C_{60}[(=C(COOH)_2]_3$; часть спектра 3450-3550 см$^{-1}$ соответствует колебаниям достаточно свободных ОН групп; поглощение при 1811 см$^{-1}$ может соответствовать колебаниям связей С-С связей во внешних углеродных треугольниках трис-малоната.

***Масс-спектрометрия карбоксилированного фуллерена* $C_{60}$**

Масс-спектр был получен на спектрометре Bruker micrOTOF, оснащенным ионизирующим электроспреем. Прибор работал в режиме положительной ионизации ($[C_{60}(=C=(COOH)_2)_3\text{-H}]^+$). Найденное значение M/Z (M, Z - масса (в атомных

единицах) и заряд иона соответственно) было равно рассчитанному значению M/Z (Z = 1) для положительно заряженной формы: M/Z = 1026 + 1 = 1027.

***Хроматографический анализ***

На рисунке представлена жидкостная хроматограмма $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, при этом чистота продукта составила 99, 6 %.

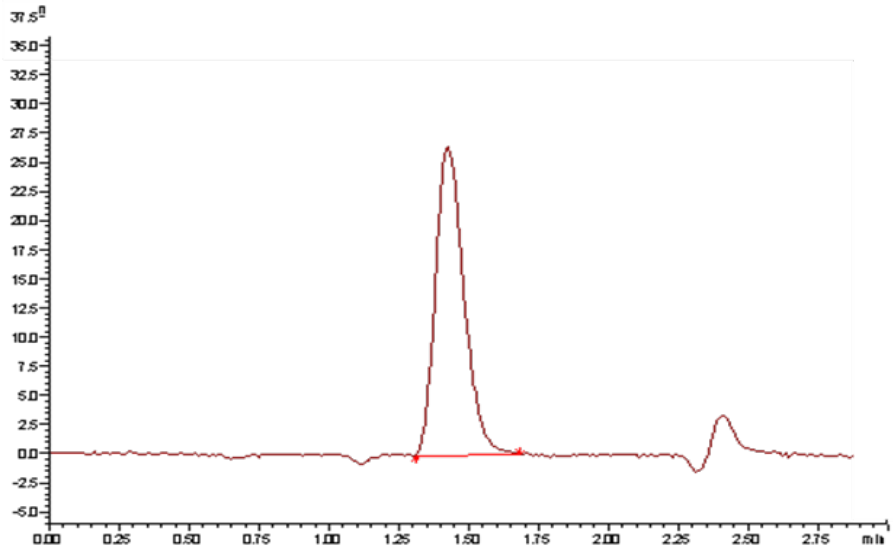


Рис. 24. Жидкостная хроматограмма карбоксилированного фуллерена $C_{60}[C(COOH)_2]_3$. Колонка: «Phenomenex® NH2» (150x2,0 мм, 5 мкм, 100 А), элюент: ацетонитрил / водный раствор уксусной кислоты (0,1%) (5:95), 0,2 мл/мин, объем дозируемой пробы: 20 мкл, детектирование: диодная матрица.

***Электронная спектроскопия***

Спектр трис-малоната $C_{60}$ в $H_2O$ был снят на спектрофотометре Evolution 201 Thermo Fisher в диапазоне длин волн 300-800 нм. Из Рис. 24. видно, что на УФ-спектре трис-малоната нет характерных пиков в отличии от индивидуального фуллерена $C_{60}$ (Рис. 25). Данный факт является свидетельством функционализации фуллеренового кора.

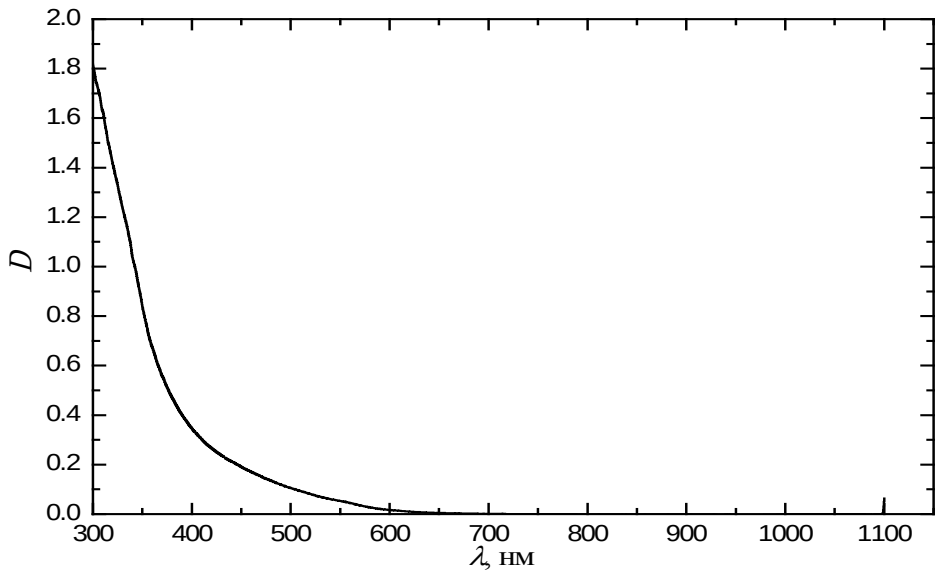


Рис. 25. Электронный спектр $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ в $H_2O$, D – оптическая плотность, λ - длинна волны, нм.

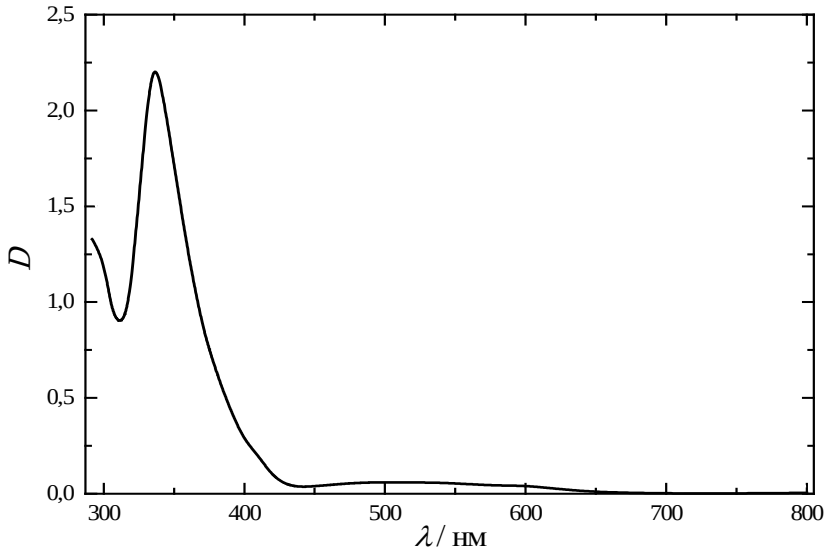


Рис. 26. Спектры поглощения растворов фуллеренов $C_{60}$ в о-ксилоле в ближней УФ и видимой области

Далее на основе зависимости оптической плотности (D) была определена формула для определения концентраций карбоксилированного фуллерена $C_{60}$ в воде:

$$C(C_{60}[C(COOH)_2]_3,\ г/дм^3) = 0{,}146\ D_{330} \qquad (1)$$

где $l$ = 1 см оптический путь.)

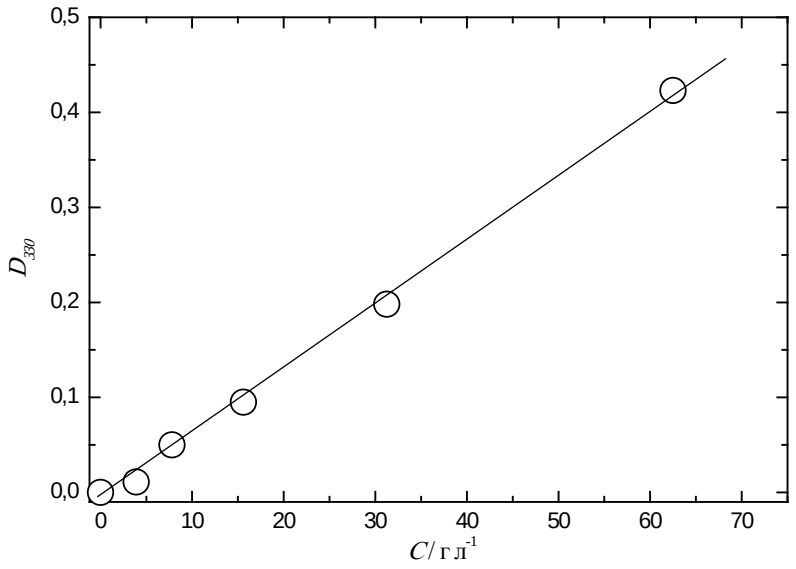


Рис. 27. Выполнимость закона Бугера-Ламберта-Бега при λ = 330 нм. D - оптическая плотность, $l$ = 1 см оптический путь, C – объемная концентрация, г/дм$^3$

На основе электронных спектров поглощения малоната $C_{60}$ в воде при различных концентрациях, была проанализирована выполнимость закона Бугера-Ламберта-Бера на длине волны 330 нм (рис. 26.) и разработан спектрофотометрический метод анализа концентраций малоната $C_{60}$ в воде. Данный закон выполняется и для других значений длины волны, так как в электронном спектре $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ отсутствуют полосы поглощения.

***Общий термический анализ кристаллогидрата карбоксилированного фуллерена $C_{60}$***

Для термогравиметрического исследования карбоксилированного фуллерена $C_{60}$ проводилось на аппарате NETZSCH STA 449F3STA449F3A-0483-M, диапазон температур - 20 - 600$^o$C, исследование проводилось в атмосфере воздуха, скорость нагрева - 5К/мин. Экспериментальные данные по термогравиметрическому исследованию кристаллогидрата $C_{60}(COOH)_2]_3$ представлены в Табл. 5 и на Рис. 27 ($T^m$ –температура максимального термического эффекта; $T_b$ и $T_e$ – температуры начала и окончания термического эффекта; $\Delta m_i/m_0$ – потеря массы; $m_0$ – начальная масса).

Табл. 5. Общий термический анализ кристаллогидрата $C_{60}[C(COOH)_2]_3$

| $T^m$ ($T_b \div T_e$) ($^0C$) | $\Delta m_i/m_0$ рассчи-танная (%) | $\Delta m_i/m_0$ экспери-ментальная (%) | Процесс | Продукт распада |
|---|---|---|---|---|
| - | 0.0 | 0.0 | - | $C_{60}(=C(COOH)_2)_3 \bullet 3HOH$ |
| 97 (60÷130) | 5.2 | 5.0 | - $3H_2O$ | $C_{60}(=C(COOH)_2)_3$ |
| 150 (140÷180) | 2.6 | 2.5 | - C=O | $C_{60}(=C(COOH)_2)_2COH(COOH)$ |
| 208 (195÷240) | 2.6 | 2.8 | - C=O | $C_{60}=C(COOH)_2(COH(COOH))_2$ |
| 271 (255÷295) | 2.6 | 2.7 | - C=O | $C_{60}(COH(COOH))_3$ |
| 337 (320÷385) | 4.3 | 4.1 | - C=O<br>- $H_2O$ | $C_{60}=CO(COH(COOH)_2$ |
| 420 (400÷440) | 4.3 | 4.3 | - C=O<br>- $H_2O$ | $C_{60}(=CO)_2COHCOOH$ |
| 488 (480÷520) | 4.3 | 4.2 | - C=O<br>- $H_2O$ | $C_{60}(=CO)_3$ |

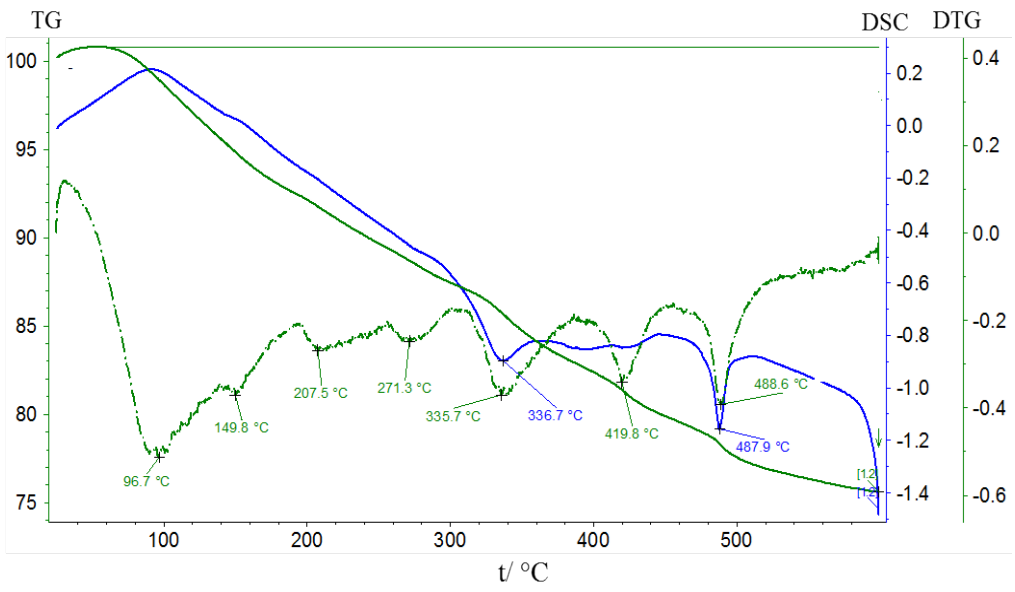


Рис. 27. Общий термический анализ кристаллогидрата $C_{60}[C(COOH)_2]_3$

Первый термический эффект соответствует дегидратации $C_{60}[C(COOH)_2]_3$. Следующие три эффекта соответствуют «мягкому декарбоксилированию» (выделение C = O) трех различных малонатных групп. При этом каждый акт выделения стабилизирует остаточные группы. «Жесткое декарбоксилирование» (выделение $CO_2$) не было обнаружено в связи с особым состоянием атома углерода, связанного с карбоксильными группами. Дальнейшие тепловые эффекты также соответствуют «декарбоксилированию» и «дегидрированию» (выделение C=O и $H_2O$) трех различных малонатных групп. Следует отметить, что такой процесс не может быть реализован без дегидрирования, так как атом углерода с двумя присоединенными гидроксильными группами (OH-($R_2$)C($R_1$)-OH) является неустойчивым. Очевидно, что массовый эффект первых трех выделений равен почти 60% от массового эффекта вторых трех выделений. Последние факты доказывают сложный механизм разложения карбоксилированного фуллерена $C_{60}$.

## 2.4. Ассоциация трис-малоната легкого фуллерена $C_{60}[=C(COOH)_2]_3$ в водных растворах, динамическое светорассеяние в видимой области

Методом динамического светорассеяния в работе проведено изучение концентрационной зависимости размеров ассоциатов молекул трис-малоната $C_{60}[(COOH)_2]_3$ в водных растворах при 25˚C, а также состояние $C_{60}[=C(COOH)_2]_3$ и агрегационные процессы в широком диапазоне концентраций 0.1 – 10 г/л.

Табл. 6. Линейные размеры ассоциатов водных растворов $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ при 25°C

| Концентра-ция трис-малоната $C_{60}$ C (г/л) | Диаметр мономера $\bar{d}_0 \approx 1.8$ нм (нм) | Диаметр ассоциатов первого типа $d_1$ - интервал $(\bar{d}_1)$ (нм) | Диаметр ассоциатов второго типа $d_2$ - интервал $(\bar{d}_2)$ (нм) | Диаметр ассоциатов третьего типа $d_3$ - интервал $(\bar{d}_3)$ (нм) |
|---|---|---|---|---|
| 0.01 | Нет эффекта | 30 ÷ 70 (50) | 200 ÷ 400 (300) | Нет эффекта |
| 0.1 | Нет эффекта | 40 ÷ 80 (60) | 300 ÷ 500 (400) | Нет эффекта |
| 1.0 | Нет эффекта | 40 ÷ 80 (60) | 300 ÷ 500 (400) | Нет эффекта |
| 5.0 | Нет эффекта | 40 ÷ 80 (60) | 300 ÷ 500 (400) | Нет эффекта |
| 10.0 | Нет эффекта | 40 ÷ 80 (60) | 500 ÷ 1000 (750) | 4000 ÷ 6000 (5000) |

| Концентрация трис-малоната $C_{60}$ C (г/л) | Среднее число мономеров трис-малоната $C_{60}$ в кластерах первого порядка $N_{0\to1}$ | Среднее число кластеров первого порядка в кластерах второго порядка $N_{1\to2}$ | Среднее число кластеров второго порядка в кластерах третьего порядка $N_{2\to3}$ |
|---|---|---|---|
| 0.01 | $1.1\cdot10^4$ | $1.1\cdot10^2$ | Нет эффекта |
| 0.1 | $1.9\cdot10^4$ | $1.6\cdot10^2$ | Нет эффекта |
| 1.0 | $1.9\cdot10^4$ | $1.6\cdot10^2$ | Нет эффекта |
| 5.0 | $1.9\cdot10^4$ | $1.6\cdot10^2$ | Нет эффекта |
| 10.0 | $1.9\cdot10^4$ | $1.0\cdot10^3$ | $1.6\cdot10^2$ |

Для изучения концентрационной зависимости размеров ассоциатов использовался метод динамического светорассеяния в видимом диапазоне волн. Данные представлены в Табл. 6 и в качестве примера на Рис. 28-29.

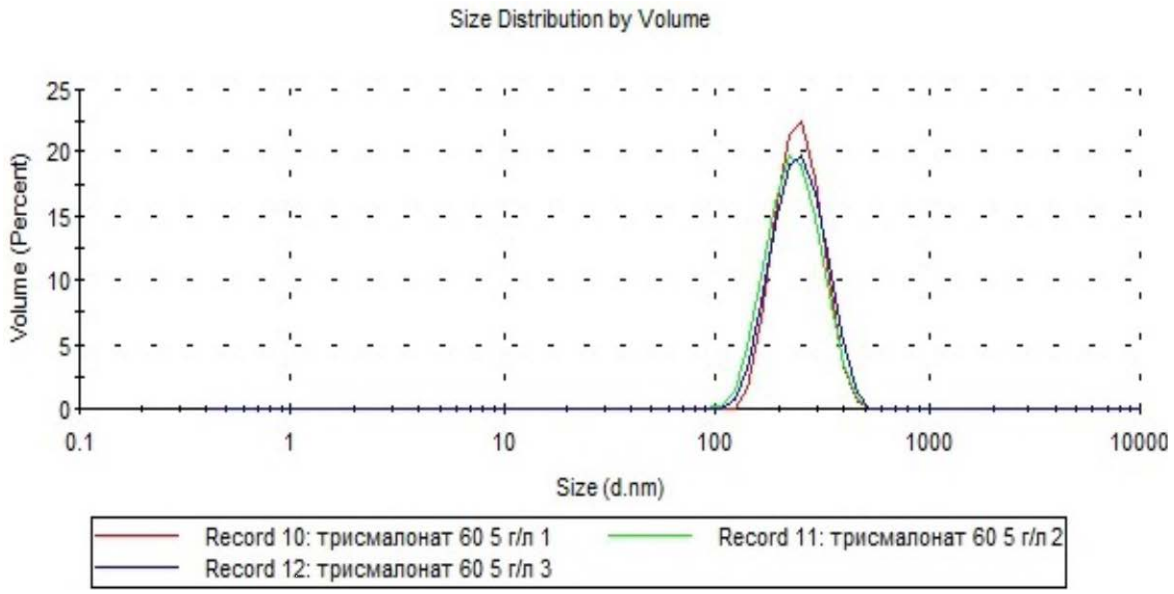


Рис. 28. Распределение агрегатов согласно линейному размеру в водном растворе трис-малоната $C_{60}$ с концентрацией 5 г/л – три сигнала отвечают трем разным временам суммарного сигнала.

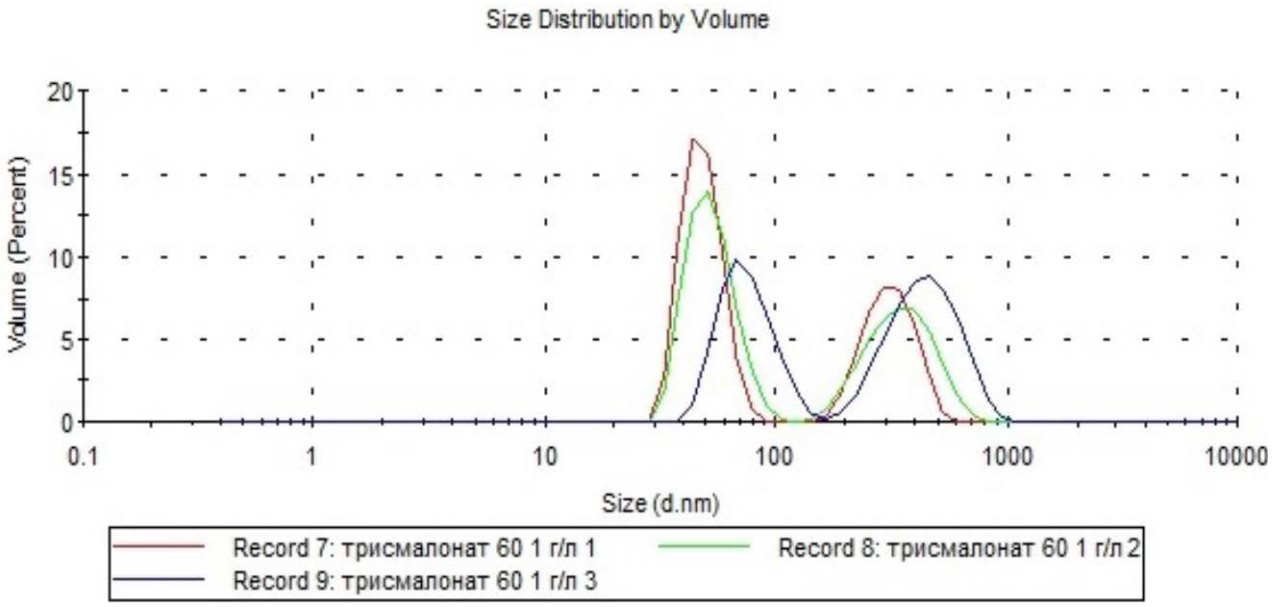


Рис. 24. Распределение агрегатов согласно линейному размеру в водном растворе трис-малоната $C_{60}$ с концентрацией 1 г/л – три сигнала отвечают трем разным временам суммарного сигнала.

Число ассоциатов i-типа, упакованных в ассоциаты (i + 1)-типа $N_{i \to i+1}$ оценивалось с помощью следующего уравнения:

$$N_{i \to i+1} = (d_{i+1} / d_i)^3 * K_{pack} \ , \qquad (1)$$

где $K_{pack} \approx 0.52$ - формальный упаковочный коэффициент для случая «маленьких сфер», упакованных в «большие сферы» (1-$K_{pack} \approx 0.48$ - объемная фракция, пустая или заполненная молекулами $H_2O$).

*Из полученных данных можно заключить следующее:*

1. Во всех изученных растворах не наблюдается молекулярных мономеров (с линейным размером диаметра $\overline{d}_0$ ≈ 1.8 нм), даже в разбавленном растворе с концентрацией *C* = 0.1 г/л.

2. Диаметр ассоциатов первого типа (кластеров первого порядка) имеет схожие линейные размеры диаметров $\overline{d}_1$ ≈ 60±20 нм во всем диапазоне концентраций (небольшое уменьшение наблюдается только для самого разбавленного раствора при концентрации *C*=0.01 г/л - $\overline{d}_1$ ≈ 50±20 нм).

3. Диаметр ассоциатов второго типа также имеет схожие линейные диаметры $\overline{d}_2$ ≈ 400±100 нм в диапазоне концентраций 0.1 ÷5 г/л (также, небольшое изменение наблюдается только для самого разбавленного раствора при *C* = 0.01 г/л - $\overline{d}_2$ ≈ 300±100 нм и для самого концентрированного раствора при *C* = 10 г/л - $\overline{d}_2$ ≈ 750±250 нм – раствор «готовится стать гетерогенным»).

4. Третий тип ассоциатов не наблюдается при любых концентрациях, кроме самого концентрированного раствора при *C* = 10 г/л, где наблюдаются кластеры с очень большими линейными размерами диаметра $\overline{d}_3$ ≈ 5000±1000 нм (5±1 мкм) – раствор «становится действительно гетерогенным», но стабилен как коллоидная система

5. Для описания установленного факта предложено использование последовательной иерархической модели ассоциации, примененной ранее авторами для описания ассоциации в водных растворах фуллеренола-d - $C_{60}[(OH)_{n1}O_{n2}]$. При всех изученных концентрациях (0.01 - 10 г/л) растворы характеризуются субмикрогетерогенностью (за счет наличия ассоциатов второго порядка – с

линейными размера несколько десятых мкм), а наиболее концентрированный раствор (10 г/л) характеризуется микрогетерогенностью (за счет наличия ассоциатов третьего порядка – с линейными размерами несколько мкм).

Для подтверждения микрогетерогенности растворов карбоксилированного фуллерена с концентрациями, превышающими 10 г·дм$^{-3}$ были приготовлены пленки путем кристаллизации $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ из водного раствора в процессе изотермического испарения воды из раствора. Типичная фотография получившихся пленок представлена на Рис. 30. Из представленного рисунка видно образование сфер (центров кристаллизации) с линейными размерами, соответствующими ассоциатам третьего типа, которые были определены методом динамического рассеяния света.

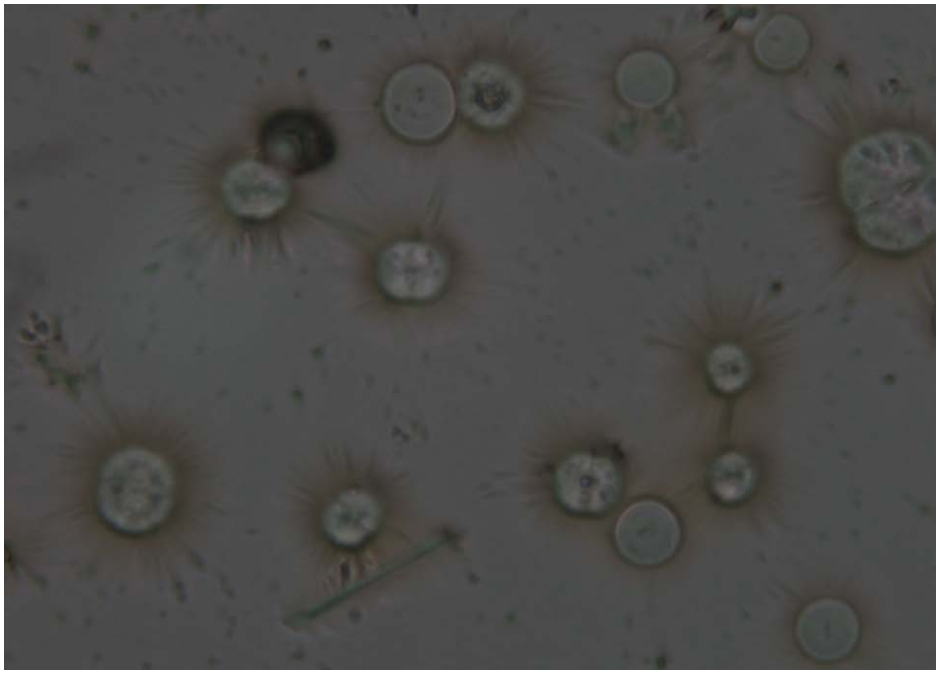

Рис. 30. Фотография кристаллов карбоксилированного фуллерена $C_{60}[(C(COOH)_2]_3$, выполненная на поляризационном микроскопе (тысячекратное увеличение). Начальная концентрация раствора составляла 10 г·дм$^{-3}$

## 2.5 Изучение объемных свойств водных растворов карбоксилированного фуллерена

Водные растворы карбоксилированного готовились следующим способом. Вначале готовился базовый раствор прямым растворением $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ в дистиллированной воде при перемешивании на механической мешалке в течение 1 ч с последующей фильтрацией. Концентрация базового раствора определялась спектрофотометрически. Измерение зависимости плотности от концентрации водных

растворов при $25^oC$ проводилось пикнометрическим методом. Использовались кварцевые пикнометры, калибровка объема проведена по дистиллированной воде, точность термостатирования составляла $\Delta T = \pm 0.1$ град.

Экспериментальные значения изотермической плотности представлены в Табл. 7. Средний мольный объем компонентов раствора рассчитывался по уравнению:

$$\overline{V} = \frac{V}{n_{H_2O} + n_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}} \quad (1),$$

Где V – объем раствора $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, $n_i$ – число молей компонента i в 1 л водного раствора. Парциальные мольные объемы компонентов ($V_{H_2O}$ и $V_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}$) рассчитывались по уравнению (2)

$$V_i = (\frac{\partial V}{\partial n_i})_{T,P,n_j} = \overline{V} - x_j(\frac{\partial \overline{V}}{\partial x_j})_{T,P} \quad (2),$$

Где $x_j$ – мольная доля компонента в растворе.

Из полученных данных видно, что: (1) концентрационная зависимость среднего молярного объема является линейной (Рис. 31), следовательно, производная $(\frac{\partial \overline{V}}{\partial x_{tris-malonate}})_{T,P}$ является постоянной величиной; (2) парциальные мольные объемы обоих компонентов являются постоянными величинами $V_{H_2O} \approx 18.0$ см$^3$·моль$^{-1}$, $\overline{V}(x_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}) \approx 1021$см$^3$·моль$^{-1}$, т.е., оба компонента встраиваются в структуру раствора без сколько-нибудь заметных искажений ее.

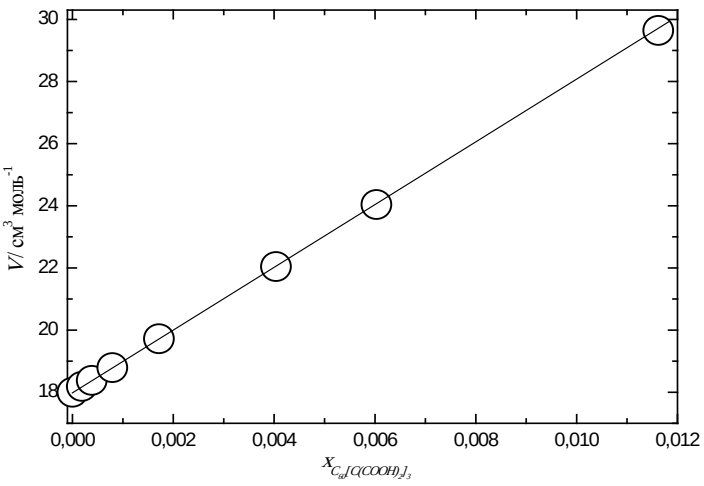


Рис. 31. Концентрационная зависимость среднего молярного объема водных растворов

## 2.6. Рефракция водных растворов

Концентрационная зависимость коэффициента преломления определялась методом рефрактометрии с использованием рефрактометра IRF-454B2M (пределы измерения на пропускание $n_D^{25}$ (коэффициент преломления при 25 $^0$C на длине волны одной из линий испускания натрия) 1.3-1.7, $\Delta n_D^{20} = \pm 0.0001$, точность поддержания температуры $\Delta T = \pm 0.2$ K).

Результаты измерения показателей преломления приведены в Табл. 7 и на Рис. 32

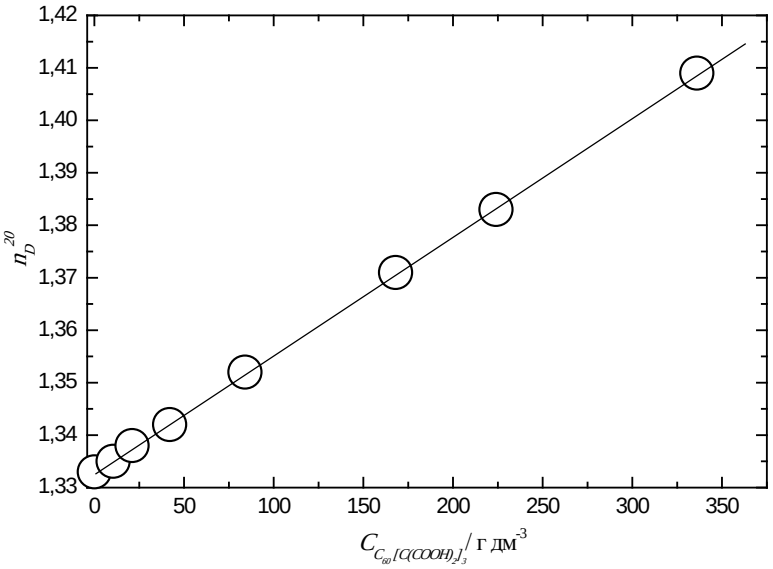


Рис. 32. Концентрационная зависимость показателей преломления ( $n_D^{20}$ ) водных растворов карбоксилированного фуллерена при 298 K.

Удельная рефракция растворов рассчитывалась по формуле:

$$r = \left(\frac{n_{D^2} - 1}{n_{D^2} + 2}\right)\left(\frac{1}{\rho}\right) \qquad (1)$$

Затем была построена зависимость удельной рефракции раствора от массовой доли $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ (Рис. 33).

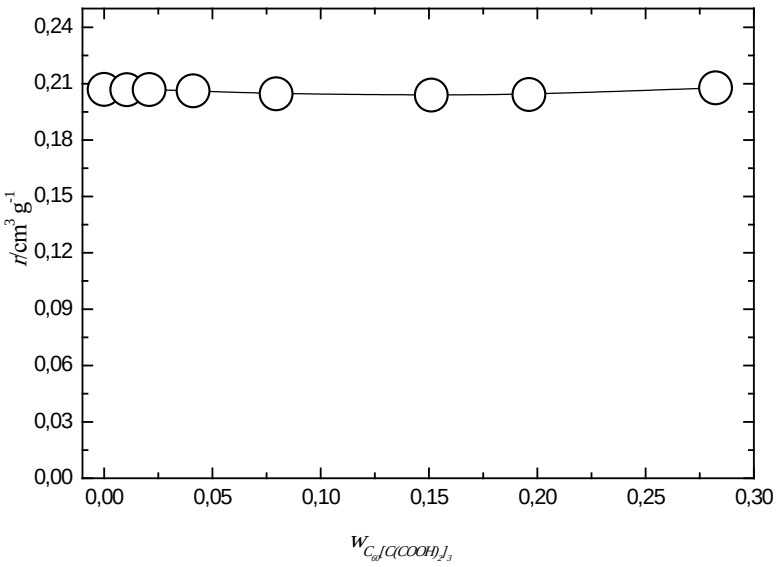


Рис. 33. Удельная рефракция ($r$) водного раствора $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ при 298.15 K.

Согласно правилу аддитивности удельной рефракции можно записать:

$$r = r_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}\omega_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3} + r_{HOH}(1-\omega_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}) \quad (4),$$

где $r_i$ – специфическая рефракция i-го компонента раствора, $\omega_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}$ - массовая доля трис-малоната в растворе. Из приведенного выше уравнения легко определить удельные рефракции обоих компонентов.

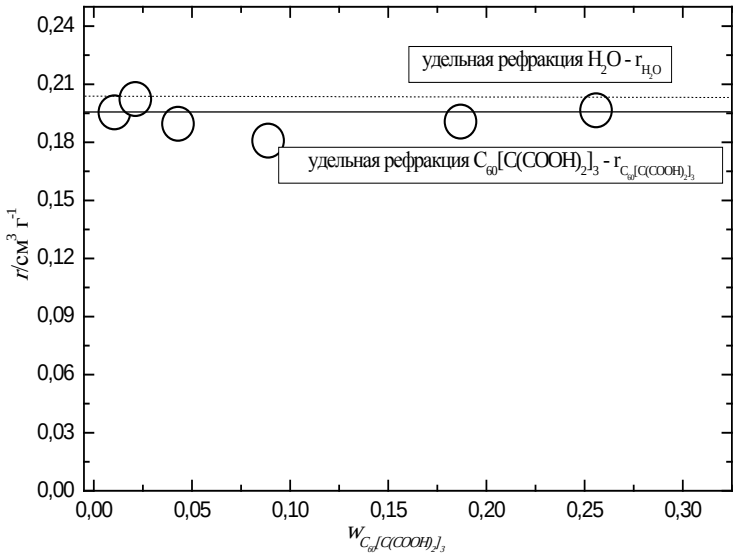


Рис. 34. Удельная рефракция $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ ($r_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}$) и воды ($r_{H_2O}$)при 298.15 K

Молярная рефракция растворов рассчитывалась по уравнению (5):

$$R = \left(\frac{n_D^{\ 2} - 1}{n_D^{\ 2} + 2}\right)\left(\frac{\overline{M}}{\rho}\right) \qquad (5),$$

Где $\overline{M}$ – средняя молярная масса компонентов раствора

,

где $M_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}$, $M_{HOH}$ – молекулярные массы трис-малоната и воды, $x_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}$ – мольная доля трисмалоната.

Учитывая соотношение между удельной ($r_i$) и молярной ($R_i$) рефракцией компонентов:

$$R_i = r_i \cdot M_i \qquad (6),$$

были рассчитаны молярные рефракции компонентов раствора (см Табл. 7).

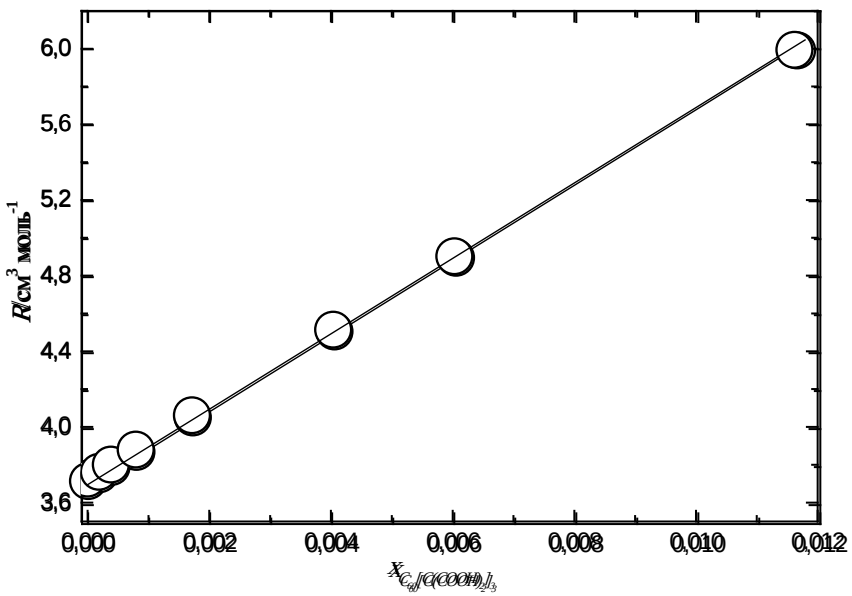


Рис. 35. Молярные рефракции (*R*) $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ при 298.15 К.

Из полученных данных следует, что (1) зависимость коэффициента рефракции от температуры практически линейна; (2) удельная рефракция растворов практически не зависит от концентрации ($r \approx 0.205 \pm 0.002$ см$^3\cdot$г$^{-1}$); (3) удельная рефракция компонентов раствора также не зависит от концентрации и имеет близкие значения для обоих компонентов: ($r_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3} \approx 0.195 \pm 0.1 \approx r_{HOH} \approx 0.206 \pm 0.1$см$^3\cdot$г$^{-1}$); (4)

концентрационная зависимость молярной рефракции растворов при 298 К $R(x)_{C_{60}\ [C(COOH)_2]_3}$ является линейной (Рис. 35); (5) отсутствует зависимость между молярной рефракцией трис-малоната и концентрацией ($R_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3} \approx 201 \pm 7$ см$^3$·моль$^{-1}$); (5) совпадение удельной рефракции обоих компонентов (принимая во внимание разницу молекулярных размеров) определяет простое концентрационное поведение рефракции; (6) можно также проверить и вычислить мольную рефракцию по правилу аддитивности ($R^{адд}$):

$$R^{адд} \approx 69R_c + 6R_{O(\text{-OH})} + 6R_{O(=C=O)} + 6R_H \approx 195.3 \div 200.3 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1} \quad (7),$$

где $R_{i(j)}$ – атомная рефрация i-го атома в j-ой функциональной группе. Различие в результатах расчетов связано с выбором спектральных линий для измерений: для линии $H_\alpha[\lambda = 658.3(нм)]$ – $R^{адд} \approx 195.3$ см$^3$·моль$^1$; а для линии $H_\alpha[\lambda = 658.3(нм)]$ – $R^{адд} \approx 200.3$ см$^3$·моль$^{-1}$. Альтернативный расчет молярной рефракции раствора по методу Фогеля дал следующий результат:

$$R^{адд} \approx 63R_c + 6R_{\text{-COOH}} \approx 205.2 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-} \quad (8),$$

где $R_{\text{-COOH}}$ – рефракция карбоксильной группы. В обоих случаях расчеты дают удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами.

Табл. 7 . Концентрационные зависимости физико-химических свойств водных растворов $C_{60}[(C(COOH)_2]$

| $C(C_{60}[(=C(COOH)_2]_3)$/ г·см$^{-3}$ | ρ/г·см$^{3}$ | $\bar{V}$/см$^{3}$ моль$^{-1}$ | $V_{H_2O}$ / см$^{3}$·моль$^{-1}$ | $V_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}$ / см$^{3}$·моль$^{-1}$ | $n_D^{20}$ | $r_{раствора}$/ см$^{3}$·г$^{-1}$ | $r_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}$ /см$^{3}$·г$^{-1}$ | $R_{раствора}$/см$^{3}$·г$^{-1}$ | $R_{C_{60}[(C(COOH)_2]_3}$ /см$^{3}$·г$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.994 | 18.000 | 18.00 | 1021.00 | 1.333 | 0.2069 | - | 3.7260 | - |
| 10.5 | 1.000 | 18.187 | 18.00 | 1021.00 | 1.335 | 0.2068 | 0.1954 | 3.7625 | 200.50 |
| 21.0 | 1.008 | 18.382 | 18.00 | 1021.00 | 1.338 | 0.2068 | 0.2022 | 3.8004 | 207.59 |
| 42.0 | 1.022 | 18.792 | 18.00 | 1021.00 | 1.342 | 0.2062 | 0.1887 | 3.8803 | 194.47 |
| 84.0 | 1.057 | 19.720 | 18.00 | 1021.00 | 1.352 | 0.2046 | 0.1777 | 4.0611 | 185.52 |
| 168 | 1.112 | 22.045 | 18.00 | 1021.00 | 1.371 | 0.2039 | 0.1868 | 4.5141 | 195.61 |
| 224 | 1.142 | 24.041 | 17.99 | 1020.99 | 1.383 | 0.2043 | 0.1932 | 4.9027 | 201.57 |
| 336 | 1.190 | 29.643 | 17.99 | 1020.99 | 1.409 | 0.2077 | 0.2098 | 5.9939 | 214.42 |

## 2.7. Политермическая растворимость трисмалоната легкого фуллерена$C_{60}[C(COOH)_2]_3$ в воде в интервале температур 20-80°С. Политермическое определение плотности насыщенных растворов

В работе исследовалась политермическая растворимость в бинарной системе трис-малонат $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ – $H_2O$ в температурном диапазоне 20-80°С методом изотермического насыщения в ампулах. Концентрация трис-малоната $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ определялась поглощением света на длине волны 330 нм:

$$C(C_{60}[C(COOH)_2]_3, \text{г/дм}^3) = 0{,}146\ D_{330} \qquad (1)$$

где $D_{330}$ – оптическая плотность раствора на длине волны $\lambda = 330$ нм, и ширина кюветы $l =$ 1 см. Экспериментальные данные растворимости представлены на Рис. 32 и в Табл.8.

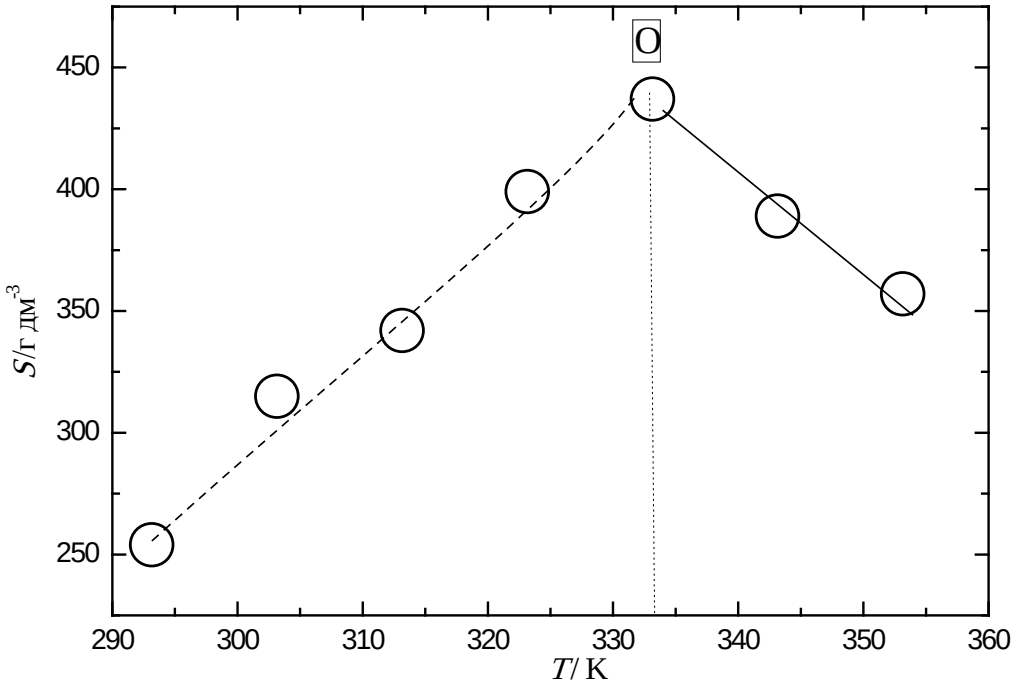


Рис. 36. Растворимость в бинарной системе трис-малонат $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ – $H_2O$.

Табл. 8. Растворимость в бинарной системе трис-малонат $C_{60}[(=C(COOH)_2]_3$ – $H_2O$ в интервале 20-80˚С

| № | Температура (˚С) | Растворимость *C* (г/л) | Плотность насыщенных растворов *ρ* (г/мл) | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 20 | 254 | 1.112 | $C_{60}[(=C(COOH)_2]_3 \cdot 3H_2O$ |
| 2 | 30 | 315 | 1.128 | – // – |
| 3 | 40 | 342 | 1.131 | – // – |
| 4 | 50 | 399 | 1.133 | – // – |
| 5 | 60 | 437 | 1.136 | $C_{60}[(=C(COOH)_2]_3 \cdot 3H_2O$ + $C_{60}[(=C(COOH)_2]_3$ |
| 6 | 70 | 389 | 1.111 | $C_{60}[(=C(COOH)_2]_3$ |
| 7 | 80 | 357 | 0.948 | – // – |

*Исходя из полученных данных можно сделать выводы:*

1. Растворимость трис-малоната $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ несколько тысяч г/л, что соотносится с растворимостью таких хорошо растворимых веществ, как фуллеренол-d или, например, галита – NaCl.

2. В зависимости от температуры растворимость меняется немонотонно, имея максимум при 60˚С.

3. Диаграмма состоит из двух ветвей, которые относятся к двум различным соединениям – тригидрату $C_{60}[C(COOH)_2]_3 \cdot 3H_2O$ и негидрированному $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, а также нон-вариантной точки (О на Рис. 36), отвечающей насыщению обоими соединениями.

Далее методом пикнометрии изучена зависимость плотности насыщенных растворов $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ от температуры (Рис. 37) и показано, что рассматриваемая

кривая имеет разрыв второго рода (излом) при смене равновесного с насыщенным раствором кристаллогидрата.

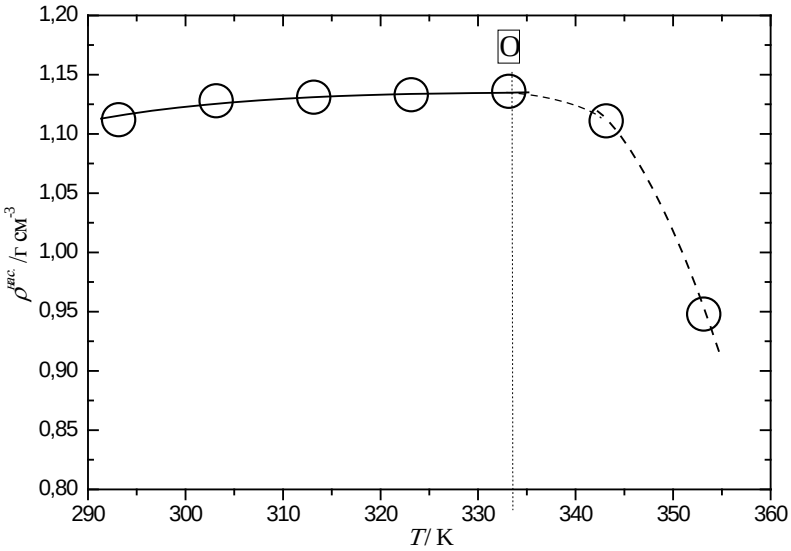


Рис. 37. Политермические плотности насыщенных водных растворов $C_{60}[C(COOH)_2]_3$.

Диаграмма имеет одну особую точку О, где различные типы кристаллогидратов и наклон кривой меняют $\rho^{нас}$(Т). До точки О (20-60˚С) плотность практически постоянна, и после точки О (60-80˚С) плотность начинает уменьшаться сравнительно быстро. Последний факт связан с двумя причинами: растворимость «более тяжелого компонента» – трис-малоната уменьшается, и плотность растворителя уменьшается, в то время как температура увеличивается.

### 2.8. Изотермическая растворимость тройной системы $[C_{60}(COOH)_2)_3]$ – NaCl – $H_2O$ температуре 25°С

Растворимость в тройной системе $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ – *NaCl* – $H_2O$ при $25^oC$ изучалась методом изотермического насыщения в ампулах. На ветви кристаллизации $C_{60}[C(COOH)_2]_3 \cdot 3H_2O$ в гетерогенную смесь, содержащую воду и заведомый избыток $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ (*5 г* на *10 г* $H_2O$) последовательно добавлялись различные количества *NaCl* при условии полного растворения последнего. На ветви кристаллизации *NaCl* в гетерогенную смесь, содержащую воду и заведомый избыток *NaCl* (*30 г* на *10 г* $H_2O$)

последовательно добавлялись различные количества Фуллеренола-d также при условии полного растворения последнего.

Условия насыщения были следующими: время насыщения $t$ = 8 ч, температура насыщения поддерживалась с точностью $25 \pm 0.05^{o}$C, насыщение производилось в условиях шейкер-термостата при частоте встряхивания $\omega \approx 2$ с$^{-1}$. По окончании встряхивания ампулы выстаивались в термостатируемом режиме в течение 30 мин. Затем проводился отбор для следующих операций:

1) Гравиметрического определения суммарной концентрации компонентов раствора $C_{NaCl} + C_{C_{60}[C(COOH)_2]_3}$, определение проводилось после прокаливания бюксов с растворами досуха при атмосферном давлении, температуре $T \approx 125^{o}C$ в течение 2 ч. Таких условий достаточно для недеструктивного разложения кристаллогидратов $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ (см., Табл. 5). Из этой работы, в частности следует состав равновесного кристаллогидрата $C_{60}[C(COOH)_2]_3 \cdot 3H_2O$.

2) Пикнометрического определения плотности тройных насыщенных растворов $C_{60}[C(COOH)_2]_3 + NaCl + H_2O$ при точности термостатирования $T \approx 25 \pm 0.05^{o}C$, для дальнейшего весовых концентраций.

3) Спектрофотометрического определения концентрации $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ в насыщенном растворе. Электронный спектр водного раствора $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ относительно чистой воды в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра представлен на Рис. 25. Спектр получен с помощью спектрофотометра *SPECORD M-32* в кварцевых кюветах “*КВ-1*” шириной 1 см в области длин волн *300 – 900 нм*. Во всем изученном спектральном диапазоне электронный спектр $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ не имеет каких-либо видимых полос поглощения, однако вполне пригоден определения концентрации $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, на нехарактеристичных длинах волн, например, при длинах волн $\lambda \approx 300 \div 400$ нм. Применимость закона Бугера-Ламберта-Бера длине волны $\lambda \approx 330$ нм продемонстрирована на Рис.27.

Далее полученные данные по объемной концентрации $C^{V}_{C_{60}[C(COOH)_2]_3}$ (*мг/л)* пересчитывались в данные по весовой концентрации $C_{C_{60}[C(COOH)_2]_3}$ (*масс.%)*, используя данные по плотности насыщенных растворов.

На Рис. 38, представленна фазовая диаграмма, которая состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации кристаллогидрат $C_{60}[C(COOH)_2]_3 \cdot 3H_2O$ и безводного хлорида натрия, и содержит одну нонвариантную точку эвтонического типа, отвечающую совместному насыщению обеими вышеуказанными твердыми фазами. При этом на ветви кристаллизации изотерма растворимости в тройной системе NaCl - фуллеренол-d - H2O при 25оС наблюдает так называемый эффект высаливания (т.е. уменьшения растворимости $C_{60}[C(COOH)_2]_3$при увеличении концентрации хлорида натрия), а на ветви кристаллизации хлорида натрия – всаливания (т.е., наоборот, увеличения растворимости хлорида натрия при увеблличении концентрации $C_{60}[C(COOH)_2]_3$), причем последний эффект выражен весьма сильно – концентрация галита в массовых % возрастает более, чем полтора раза. В целом же, можно уверенно констатировать, что препараты типа вполне совместимы с водными растворами галита произвольных концентраций.

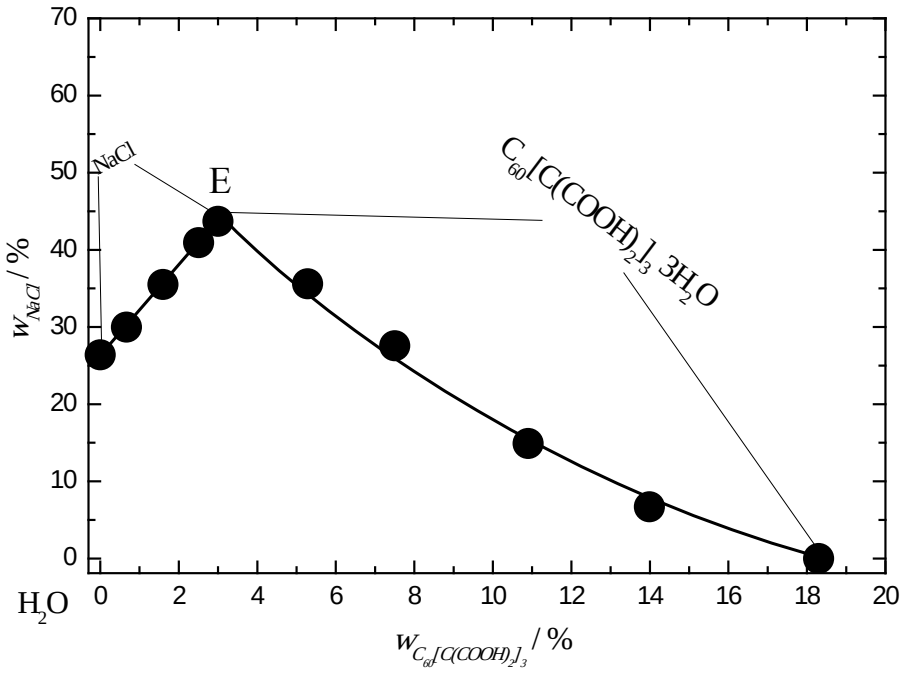


Рис. 38. Изотерма растворимости в тройной системы NaCl - $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ - H2O при 25оС

### 2.9. Изучение цитотоксичности $C_{60}[C(COOH)_2]_{32}$ методом МТТ

Для оценки цитотоксичности полученного производного фуллерена $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ был проведен МТТ-тест (колориметрический тест с использованием 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиума бромида) на клетках почки эмбриона человека HEK293. Сначала клетки HEK293 высевали в 96-луночный планшет и поставили на ночь в инкубатор: в это время происходило прикрепление клеток к поверхности лунок (каждая лунка содержала $10^4$ клеток в 200мкл среды DMEM, что было определено на анализаторе жизнеспособности клеток *BioRad TC10)*. После этого в лунки добавили свежую среду DMEM, содержащую различные концентрации $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ и поместили планшет в инкубатор. Спустя 48 часов в лунки внесли по 100мкл DMEM и 20мкл МТТ и продолжили инкубировать в течение 1 часа. Затем удалили надосадочную жидкость, растворили в диметилсульфоксиде (ДМСО) кристаллы формазана, образовавшиеся в процессе восстановления МТТ жизнеспособными клетками, и измерили оптическую плотность на планшетном спектрофотометре *BioRad xMarx* при длине волны 540нм (с вычетом фоновой оптической плотности на длине волны 690нм).

На основании полученных данных было рассчитано относительное количество жизнеспособных клеток по формуле:

$$Z(Ci) = \frac{\bar{A}(Ci)}{\bar{A}(0)} \cdot 100\ \% \qquad (1)$$

где $C_i$ – концентрация $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ $Z(C_i)$ – относительное количество жизнеспособных клеток после добавления к ним $C_{60}[C(COOH)_2]_3$концентрации $C_i$, $\bar{A}(C_i)$ – средняя оптическая плотность в опытных пробах (с добавлением $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ концентрации $C_i$), $\bar{A}(0)$ – средняя оптическая плотность в контрольных лунках (без добавления $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$), результаты расчетов продемонстрированы в Табл. 9 и на Рис. 38.

Табл. 9. Результаты МТТ-теста.

| | |
|---|---|
| $C_i$ , мкМ | $Z(C_i)$, % |
| 0 | 100 |
| 0.1 | 96 |
| 1 | 87 |
| 10 | 98 |
| 100 | 100 |
| 1000 | 104 |

Рис. 39. Зависимость относительного количества выживших клеток от концентрации добавленного $C_{60}[C(COOH)_2]_3$

**Основные результаты и выводы**

1. Проведен синтеза карбоксилированного фуллерена $C_{60}[C(COOH)_2]_3$. Полученный продукт был идентифицирован с помощью следующих физико-химических методов: элементный анализ, ИК, УФ-спектроскопия, жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, термический анализ.

2. Разработан метод спектрофотометрического определения карбоксилированного фуллерена в воде.

3. Проведено физико-химическое изучение свойств водных растворов карбоксилированного фуллерена $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, а именно:

- установлены зависимости: (1) плотности, среднего молярного и парциальных молярных объемов компонентов водных растворов от концентрации $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, (2) концентрационные зависимости размеров ассоциатов карбоксилированного фуллерена в водных растворах; (3) зависимость показателя преломления, удельной (молярной) рефракции водных растворов $C_{60}[C(COOH)_2]_3$;
- изучены фазовые равновесия в бинарной системе $C_{60}[(C(COOH)_2]_3$ – $H_2O$ в диапазоне температур 20-80$^oC$ и тройной системе $[C_{60}C(COOH)_2)_3]$ – NaCl – $H_2O$ при 25 $^oC$;

4. Исследована цитотоксичность $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ на живых клетках методом МТТ. Показано, что введение карбоксилированного фуллерена в концентрационном диапазоне от $10^{-5}$ до 10 мкмоль/л не вызывает токсического эффекта, а наоборот приводит к увеличению пролиферации клеток HEK293.

**Благодарности:**

*Автор выпускной квалификационной работы выражает благодарность Ресурсным центрам «Геомодель», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных материалов» за проведение исследований по идентификации и физико-химическому изучению водорастворимых аддуктов фуллеренов*

**Список литературы**


1. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D. C., Brown C. A., Dorn H. C., Johnson R. D., Vries M. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, $C_{60}$, from gas-phase electron diffraction // Science. 1991. V. 254. P. 410-412.
2. Hawkins J. M., Meyer A. Crystal structure of osmylated $C_{60}$: Confirmation of the soccer ball framework // Science. 1991. V. 252. P. 312-313.
3. Schulman J. M., Disch R. L., Miller M. A., Peck R. C. Symmetrical clusters of carbon atoms: the $C_{24}$ and $C_{60}$ molecules // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 141(112). P. 45-48.
4. Raghavachari K., Rohlfing C. M. Imperfect fullerene structures: isomers of $C_{60}$ // J. Phys. Chem. 1992. V. 96(6). P. 2463-2466.
5. Prassides K., Kroto H. W., Taylor R. Fullerenes and fullerides in the solid state: neutron scattering stadies // Carbon. 1992. V. 30(8). P. 1277-1286.
6. McKenzie D. R., Davis C. A., Cockayne D. J. H., Muller D. A., Vassallo A. M. The structure of the $C_{70}$ molecule // Nature. 1992. V. 355(6351). P. 622-624.
7. Fowler P. W. Carbon cylinders: a class of closed-shell clusters // J. Chem. Soc. Faraday Transactions. 1990. V. 86(12). P. 2073-2077.
8. Schmalz T. G., Seitz W. A., Klein D. J., Hite G. E. Elemental carbon cages // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110(4). P. 1113-1127.
9. Лебедев В. В., Жогова К. Б., Быкова Т. А., Каверин Б. С., Карнацевич В. Л., Лопатин М. А. Термодинамика фуллерена $C_{60}$ в области 0-340 К // Изв. АН. Сер. Химическая. 1996. Т. 9. С. 2229-2233.
10. De Bruijn J., Dworkin A., Szwarce H., Godard J., Ceolin R., Fabre C., Rassat A. Thermodynamic properties of a single crystall of fullerene $C_{60}$: a DSC study // Europhys. Letters. 1993. V. 24(7). P. 551-556.
11. Mathews C. K., Baba M. S., Narasimhan T. S. L., Balasubramanian R., Sivaraman N. Vapor pressure and enthalpy of sublimation of $C_{70}$ // Fullerene Science and Technology. 1993. V. 1(1). P. 101-109.
12. Дикий В. В., Кабо Г. Я.. Термодинамические свойства фуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$ // Успехи химии. 2000. Т. 69(2). С. 107-117.
13. Atake T., Tanaka T., Kavaji H., Kikuchi K, Saito K., Suzuki S., Ikemoto I., Achiba Y. Heat capacity measurements and thermodynamic studies of the new compound fullerene $C_{60}$ // Physica C. 1991. V. 185/189(1). P. 427-428.

14. Jin Y., Cheng J., Varma-Nair M., Liang G., Fu Y., Wunderlich B., Xiang X. D., Mostovoy R., Zettl A. K., Cohen M. L. Thermodynamic characterization of $C_{60}$ by differential scanning calorimetry // J. Phys. Chem. 1992. V. 96(12). P. 5151-5156.
15. Matsuo T., Suga H., David W. I. F., Ibberson I. M., Bernier P., Zahab A., Fabre C., Rassat A. The heat capacity of the solid $C_{60}$ // Solid State Commun. 1992. V. 83(9). P. 711-715.
16. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid $C_{60}$: A new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354-359.
17. Parker D. H., Wurz P., Chatterjee K., Lykke K. R., Hunt J. E., Pellin M. J., Hemminger J. C., Gruen D. M., Stock L. M. High-yield synthesis, separation, and mass-spectrometric characterization of fullerenes $C_{60}$ to $C_{266}$ // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113(20). P. 7499-7503.
18. Sumino S. Method for producing $C_{60}$ // Патент Японии JP 5,004,810. C01B31/02 14.01.93.
19. Irie T., Murata K., Matsumoto M., Natsuta M. Production of fullerenes // Патент Японии JP 6,032,606. C01B31/02 (08.02.94).
20. Keesmann T., Grosse-Wilde H. Process and apparatus for manufacturing fullerenes, especially pentagonal and/or hexagonal rings // Европейский патент EP 646, 644. C01B31/02 (05.04.95).
21. Howard J. B., McKinnon J. T., Thomas J. Combustion method for producing fullerenes // ПатентСША US 5,273,729. C01B31/00 (28.12.93).
22. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and ha racterization/ A.G. Rinzler// Appl. Phys. A. – 1998. – V. 67, N 1. – P. 29–37.
23. Bingel C. // Chem. Ber. 1993. V. 126. P. 1957
24. Левицкий М.М., Леменовский Д.А. Фуллерен // Любопытные факты из истории химии [Электронный ресурс], 2005-2012. - Режим доступа: http://www.xenoid.ruu, свободный.
25. Haddon R. C. Electronic structure, conductivity, and superconductivity of alkali metal doped $C_{60}$ // Acc. Chem. Res. 1992. V. 25. P. 127-133.
26. Kao Y. H., Song L., Chung D., Fredette K. T. Preparation of halogen-doped superconductive fullerenes // ПатентСША US 5,380,703. H01B1/00.10.01.95.
27. Hari S. N., Isogai M., Tsunoda T. Nonlinear optical material and element // Патент

Японии JP 6,102,547. G02F1/35.15.04.94.

28. Tutt L. W., Kost A., Klein M. B., Dougherty T. K., Elias W. E. Optical limiting with fullerene $C_{60}$ in polymethyl methacrylate // Optical Letters. 1993. V. 18 (5). P. 334-306.
29. Ata M., Machida H., Watanabe H. Alkali metal-bonded fullerene magnetic material // Патент Японии JP 05,129,121. H01F1/10.25.05.93.
30. Hamano K., Kurata T., Hizuka J., Fuchigami H. Opto-electronic functional material and production of thin film of the same // Патент Японии JP 06,273,811 [94,273,811]. G02F1/35.30.09.94.
31. Sariciftci N. S., Heeger A. J. Conjugated polymer-acceptor heterojunctions; diods, photodiods, and photovoltaic cells // Патент США US 5,331,183. H01L 029/28.19.07.94.
32. Prince R., Bourdon E. Process and apparatus for production of diamond-like carbon films // Патент Канады CA 2,059,185. H01L31/0216.30.03.99.
33. Schoegl R., Werner H., Wohlers M. Metal fullerene intercalation compounds, process for their preparation and use as catalysts // Европейский патент EP 635,515. C07F15/00.25.01.95.
34. Higashihara H., Shigematsu K. Production of fluorinated fullerenes // Патент Японии JP 60 24,720. C01B31/02.01.02.94.
35. Whewell C.J. Fuel composition comprising fullerenes // Патент США US 5,234,474. C10L1/22.10.08.93.
36. Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J., Beck R.D., Diederich F., Fostiropoulos K., Huffman R., Krätschmer W., Rubin Y., Schriver K. E., Sensharma D., Whetten R. L. Characterization of the soluble all-carbon molecules $C_{60}$ and $C_{70}$ // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8630-8633.
37. Cataldo F., Da Ros T. Medicinal chemistry and pharmacological potential of fullerenes and carbon nanotubes.Springer, Netherlands, 2008.
38. Dugan L. L., Tian L., Quick K. L., Hardt J. I., Karimi M., Brown C., Loftin S., Flores H., Moerlein S. M., Polich J., Tabbal S. D., Mink J. W., Perlmutter J. S. Carboxy fullerene neuroprotection postinjury in parkinsonian nonhuman primates // Ann. Neurol. 2014. V. 3. P. 393–402.
39. Liu Q., Zhang X., Zhang X., Zhang G., Zheng J., Guan M., Fang X., Wang C., Shu C. $C_{70}$-carboxyfullerenes as efficient antioxidants to protect cells against oxidative-induced

stress // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 11101–11107.

40. Liu Q., Zheng J., Guan M., Fang X., Wang C., Shu C. Protective effect of $C_{70}$-carboxyfullerene against oxidative-induced stress on postmitotic muscle cells // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 4328–4333.
41. Liu Q., Guan M., Xu L., Shu C., Jin C., Zheng J., Fang X., Yang Y., Wang C. Structural effect and mechanism of $C_{70}$-carboxyfullerenes as efficient sensitizers against cancer cells // Small. 2012. V. 13. P. 2070–2077.
42. Rebecca M., Hsing-Lin W., Jun G., Srinivas I., Gabriel M. A., Jennifer M., Andrew Sh. P., Yuping B., Chun-Chih W., Zhong Ch., Yuan G., Rashi I. Impact of physicochemical properties of engineered fullerenes on key biological responses // Toxicol. Appl. Pharmacol. 2009. V. 1. P. 58–67.
43. Ali S. S., Hardt J. I., Dugan L. L. SOD Activity of carboxyfullerenes predicts their neuroprotective efficacy: a structure-activity study // Nanomed.: Nanotechnol., Biol.
44. Maan-Yuh Lin A., Fang S. F., Lin S. Z., Chou Ch. K., Luh T. Y., Ho L. T. Local carboxyfullerene protects cortical infarction in rat brain // Neurosci. Res. 2002. V. 4. P. 317–321.
45. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов “Фуллерены”,УФН, 1993,т.163,№2,с.33-60; “Фуллерены и структуры углерода”,УФН,т.165,№9,1995,с.977.
46. Tatiana Ros Twenty Years of Promises: Fullerene in Medicinal Chemistry Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes (2008), pp. 1-21.
47. Jirasak Wong-Ekkabut, Svetlana Baoukina, Wannapong Triampo, I-Ming Tang, Peter D Tieleman, Luca Monticelli Computer simulation study of fullerene translocation through lipid membranes Nat Nano, Vol. 3, No. 6. (June 2008), pp. 363-368.
48. Baker R. W., Membrane Technology and Application / R. W. Baker // Wiley, 2003. — 545 p.
49. Hybrid gas separation polymeric membranes containing nanoparticles // Yu. P. Yampolskii [et al.] // Petroleum Chem. — 2014. — V. 54. — № 8. — P. 637 — 651.
50. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes / L. M. Robeson // J. Membr. Sci. — 1991. — V. 62. — № 2. — P. 165 — 185.
51. The upper bound revisited / L. M. Robeson // J. Membr. Sci. — 2008. — V. 320. — P. 390 — 400.

52. Comparison of transport properties of rubbery and glassy polymers and the relevance to the upper bound relation / L. M. Robeson [et al.] // J. Membr. Sci. — 2015. — V. 476. — P. 421 — 431.
53. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review / H. Vinh [et al.] // Chem. Rev. — 2013. — V. 113. — № 7. — P. 4980 — 5028.
54. Fullerene containing polymers: a review on their synthesis and supramolecular behavior in solution / R. Palaniswamy [et al.] // Nanoscience and Nanotechnology. — 2007. — V. 7. — № 4-5. — P. 1176 — 1196.
55. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structure / C. Wang, Z.-X [et al.] //. Polym. Sci. — 2004. — V. 29. — P. 1079 — 1141.
56. Giacalone F, Martín N, Wudl F. Fullerene-containing Polymers: an overview, in fullerene polymers: synthesis, properties and applications. In: Martín N, Giacalone F, editors. Fullerene polymers, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 2009, p. 1-14. Polymer Data Handbook. Oxford University Press. — 1999.
57. Fullerenol derived urethane-connected polyether dendritic polymers / L. Y. Chiang [et al.] // J Chem Soc Chem Commun. — 1994. — V. 23. — P. 2675-2676.
58. Polyhydroxylated $C_{60}$ cross-linked polyutethanes / L. Y. Chiang [et al.] // Macromolecules. — 1995. — V.28. — № 22. — P. 7574 — 7576.
59. Utilization of polyhydroxylated $C_{60}$ as a molecular core for the synthesis of star-shaped polymers / L. Y. Chiang, [et al.] // Synthetic Metals. — 1995. — V. 70. — P. 1477 — 1480.
60. Synthesis of polyurethane elastomers hyper cross-linked / L. Y. Wang, J.-S. [et al.] // Polym. Res. — 1996. — V. 3. — № 1. — P. 1 — 10.
61. SANS study on fullerenol-based poly(urethane-ether) elastomer / U.-S. Jeng [et al.] // J. Phys. and Chem. Solids. — 1999. — V. 60. — № 8-9. — P. 1347 — 1349.
62. Thermal, mechanical, and morphological properties of novolac-type phenolic resin blended with fullerenol polyurethane and linear polyurethane / C.-C. M. Ma [et al.] // J. Polym. Phys. Part B: Polym. Phys. — 2001. — V. 39. — № 20. — P. 2436 — 3443.
63. Transport properties of cross-linked fullerenol–PVA membranes / A. V. Penkova [et al.] // Carbon. — 2014. — V. 76. — P. 446 — 450.
64. Polyvinyl alcohol membrane modified by low –hydroxylated fullerenol $C_{60}(OH)_{12}$ / A. V. Penkova [et al.] // J. Mem. Sci. — 2015, ASAP. Avalible online 13.05.2015.

65. Nonlinear optics and optical limiting properties of multifunctional fullerenol/polymer composite / H. I. Elim [et al.] // J. Nonlinear Optical Phys. & Mat. — 2003. — V. 12. — № 2. — P. 175 — 186.
66. Optical-limiting-based materials of mono-functional, multi-functional and supramolecular $C_{60}$-containing polymers / H. I. Elim, [et al.] // Thin Solid Films. — 2005. — V. 477. — № 1-2. — P. 63 — 72.
67. One-pot synthesis of a novel water-soluble fullerene-core starlike macromolecule via successive Michael and nucleophilic addition reaction / T. H. Goswami [et al.] // Chem. Mater. — 2004. — V. 16. — P. 2442 — 2448.
68. Иванов-Шиц А.Н., Ионика твердого тела Т. 1 / А.Н. Иванов-Шиц, И.В. Мурин - СПб.: Изд-во СПб университета, 2000. - 616 с.
69. Бетон, наноструктурированный водорастворимыми фуллеренолами / А. А. Золотарев [и др.] // Вестник СПбГУ, Серия 4: Физика, Химия. — 2011. — Т. 3. — №. 72 — 79.
70. Ударная вязкость цементов, модифицированных фуллеренолом / А. А. Золотарев [и др.] // Петербургский журнал электроники. — 2013. — Т. 74. — С. 45 — 54.
71. Fullerenols as a new therapeutic approach in nanomedicine / J. Grebowski [et al.] // BioMed Res. Int. — 2013. — 751913. — P. 1 — 9.
72. A study on electrospray mass spectrometry of fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ / M. Silion, [et al.] // Beilstein J. Org. Chem. — 2013. — V. 9. — P. 1285 —1295.
73. Ruoff R. S., Malhorta R., Huestis D. L.,Tse D. S., Lorents D. C. Anomalous solubility behaviour of $C_{60}$ // Nature. 1993. V. 362. P. 140-141.
74. Sivarman N., Dhamodaran R., Kallippan I., Srinivassan T. G., Vasudeva P. R., Mathews C. K. Solubilityof $C_{60}$ in Organic Solvents //J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 6077-6079.
75. Heyman D. Solubility of $C_{60}$ in alcohols and alkanes // Carbon. 1996. V. 34. P. 627-631.
76. A study on electrospray mass spectrometry of fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ / M. Silion, [et al.] // Beilstein J. Org. Chem. — 2013. — V. 9. — P. 1285 —1295.
77. Chen W., Xu Z. Temperature dependence of $C_{60}$ solubility in different solvents // Fullerene Sci. Technol. 1998. V. 6. P. 695-705.
78. Talukdar S., Pradhan P.,Banerji A. Electron donor-acceptor interactions of $C_{60}$ with n- and π-donors : A rational approach towards its solubility // Fullerene Sci. Technol. 1997. V. 5. P. 547-557.

79. Nagano Y., Tamura T. Stoichiometry and phase behavior of carbon tetrachloride solvates of $C_{60}$ // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 252. P. 362-366.
80. Семенов К., Чарыков Н. Растворимость легких фуллеренов и их производных. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 244 с.
81. Kulkarni P. P., Jafvert C. T. Solubility of $C_{60}$ in solvent mixtures. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 845-851.
82. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В. Фуллерены в растворах. // Успехи Физич. Наук. 1998. Т. 168(11). С. 1195-1219.
83. Scrivens W. A., Tour J .M. Potent solvents for $C_{60}$ and their utility for the rapid acquisition of 13C NMR data for fullerenes // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1993. V. 15. P. 1207-1209.
84. Шахпоронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. Москва: Гос. изд-во физ.-тех. лит., 1956.
85. Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Ленинград: Химия, 1972.
86. Gardette M., Chilouet A., Toscani S., Allouchi H., Agafonov V., Rouland J., Szwarc H., Ceolin R. Phase equilibria in the $C_{60}$–sulphur system // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 306. P. 149-154.
87. Smith A. L., Walter E., Korobov M. V., Gurvich O. L. Some Enthalpies of Solution of $C_{60}$ and $C_{70}$. Thermodynamics of the Temperature Dependence of Fullerene Solubility // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 6775-6780.
88. Коробов М. В., Миракьян А. Л., Авраменко Н. В., Руофф Р. Аномальная температурная зависимость растворимости $C_{60}$. // Докл. АН Сер. Химия. 1996. Т. 349(3). С. 346-349.
89. Avramenko N. V., Stukalin E. B., Korobov M. V., Neretin I. S., Slovokhotov Yu. L. Binary systems of $C_{60}$ with positional isomers 1,2- and 1,3-$C_6H_4Br_2$ // Thermochimica acta. 2001. V. 370. P. 21-28.
90. Korobov M. V., Mirakyan A. L., Avramenko N. V., Valeev E. F., Neretin I. S., Slovokhotov Yu. L., Smith A .L., Olofsson G., Ruoff R. S. $C_{60}$·Bromobenzene Solvate: Crystallographic and Thermochemical Studies and Their Relationship to $C_{60}$ Solubility in Bromobenzene // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3712-3717.
91. Marcus Y., Smith A., Korobov M. V., Mirakyan A. L., Avramenko N. V., Stukalin E. B.

Solubility of $C_{60}$ Fullerene // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 2499-2506.

92. Kolker A. M., Kozlov A. V., Gruzdev M. S., Sharnin V. A. $C_{60}$ fullerene crystallosolvates with tetralin, $CCl_4$ and 1,2-dihlorobenzene: Determination of composition by DSC and FT-IR measurements // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. P. 435-444.
93. Avramenko N. V., Mirakyan A. L., Neretin I. S., Slovokhotov Yu. L., Korobov M. V. Thermodynamic properties of the binary system $C_{60}$-1,3,5-trimethylbenzene // Thermochimica acta. 2000. V. 344. P. 23-28.
94. Ceolin R., Tamarit J. Ll., Barrio M., Lopez P. O., Toscani S. Solid-State Studies on a Cubic 1:1 Solvate of $C_{60}$ Grown from Dichloromethane and Leading to Another Hexagonal $C_{60}$ Polymorph // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 1349-1355.
95. Talyzin A. V. Phase transition $C_{60}$ - $C_{60}\cdot 4C_6H_6$ in liquid benzene // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 9679-9681.
96. Toscani S., Allouchi H., Tamarit J. Ll., López D. O., Barrio M., Agafonov V., Rassat A., Szwarc H., Céolin R. Decagonal $C_{60}$ crystals grown from n-hexane solutions: solid-state and aging studies // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 330. P. 491-496.
97. Ceolin R., Lopez D. O., Barrio M., Tamarit J. Ll., Espeau P., Nicolaï B., Allouchi H., Papoular R. Solid state studies on $C_{60}$ solvates formed with n-alcanes: orthorhombic $C_{60}$ 2/3 n-nonane // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 399. P. 401-405.
98. Ceolin R., Agafonov V., Bachet B., Gonthier-Vassal A., Szwarc H., Toscani S., Keller G., Fabre C., Rassat A. Solid-state studies on $C_{60}$ solvates grown from n-heptane. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 244. P. 100-104.
99. Ceolin R., Agafonov V., Toscani S., Gardette M. F., Gonthier-Vassal A., Szwarc H. $C_{60}$ hexagonal solvate grown from n-octane: Solid-state studies. // Full. Sci. Technol. 1997. V. 5. P. 559-565.
100. Nagano Y., Tamura T. Stoichiometry and phase behavior of carbon tetrachloride solvates of $C_{60}$ // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 252. P. 362-366.
101. Barrio M., Lopez D. O., Tamarit J. Ll., Szwarc H., Toscani S., Ceolin R. $C_{60}$–$CCl_4$ phase diagram: polythermal behaviour of solvates $C_{60}$, 12 $CCl_4$ and $C_{60}$, 2 $CCl_4$ // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 78-81.
102. Collins C., Foulkes J., Bond A. D., Klinowski J. Crystalline $C_{60}\cdot 2CHBr_3$ solvate: A solid-state study // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 5323-5326.

103. Barrio M., Lopez D. O., Tamarit J. Ll, Espeau P.,Ceolin R. Solid-State Studies of $C_{60}$ Solvates Formed in the $C_{60}$-$BrCCl_3$ System // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 288-291.

104. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Степанов Е. В. О природе аномальной температурной зависимости растворимости фуллеренов в органических растворителях // ЖФХ. 1995. V. 69(4). P. 735-738.

105. Ruelle P., Farina-Cuendet A., Kesselring U. W. Changes of molar volume from solid to liquid and solution: The particular case of $C_{60}$ // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 118. P. 1777-1784.

106. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. New York: Longmans Green and Co, 1954.

107. Korobov M. V., Smith A. L. Solubility of Fullerenes // In: Physics, and Technology; Kadish, K. M., Ruoff, R. S., Eds. 53-59 (2000).

108. Fullerenol-d solubility in fullerenol-d-inorganic salt-water ternary systems at 25°C / K. N. Semenov [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. — 2013. — V. 52(46). — P. 16095 — 16100.

109. Fullerenol synthesis and identification. properties of the fullerenol water solutions / K. N. Semenov [et al.] // J. Chem. Eng. Data. — 2011. — V. 56. — P. 230 — 239.

110. Physico-chemical properties of the fullerenol-70 water solutions / K. N. Semenov [et al.] // J. Mol. Liq. — 2015. — V. 202. — P. 1 — 8.

111. Semenov, K. N. Phase Equilibria in Fullerene – Containing Systems / K. N. Semenov, N. A. Charykov // Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications: Nova Sciences Publishers, Inc., New York. — 2011.

112. Solubility in the ternary system fullerenol-d-uranyl sulfate-water at 25°C / K.N. Semenov [et al.] // Radiochemistry. — 2014. — V. 56. — P. 493 — 495.

113. Solid-liquid phase equilibria in the fullerenol-d-CuCl2-H 2O system at 25°C / K. N. Semenov [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. — 2014. — V. 88. — № 6. — P. 1073 — 1075.

114. Solubility and Some Properties of Aqueous Solutions of Fullerenol-d and Crystal Hydrates / K. N. Semenov [et al.] // Rus. J. Appl. Chem. — 2011. — V. 84. — № 1. — P. 44 — 49.

115. Фуллеренол–70-d: синтез, идентификация, политермическая растворимость и плотность водных растворов / К. Н. Семенов [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2012. — V. 3. — № 6. — P. 146-156.

116. Solubility Diagram of a Fullerenol-d-NaCl-H 2O System at 25°C / K. N. Semenov [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. A. — 2012. — V. 86. — № 10. — P. 1636 — 1638.

117. Сидоров, Л.Н. Фуллерены / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская – М.: Экзамен, 2005.-688 с.

118. Temperature dependence of solubility of individual light fullerenes and industrial fullerene mixture in 1-chloronaphthalene and 1-bromonaphthalene / K. N. Semenov [et al.] // J. Chem. Eng. Data. — 2010. — V. 55. — P. 2373 — 2378.