

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 544.35.03

РАСТВОРИМОСТЬ, ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И АССОЦИАЦИЯ  
БИС-АДДУКТОВ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА  $C_{60}$  И АМИНОКИСЛОТ:  
ЛИЗИНА, ТРЕОНИНА И ОКСИПРОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2019 г. К. Н. Семенов<sup>a</sup>, А. В. Куриленко<sup>a</sup>, Н. А. Чарыков<sup>b</sup>, В. А. Кескинов<sup>b,\*</sup>, А. Л. Воробьев<sup>c</sup>,  
Ж. К. Шаймарданов<sup>c</sup>, Н. А. Куленова<sup>c</sup>, Ж. С. Оналбаева<sup>c</sup>, Д. Г. Летенко<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия

<sup>c</sup> Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,  
070000, Усть-Каменногорск, Казахстан

<sup>d</sup> Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет,  
190005, Санкт-Петербург, Россия

\* e-mail: keskinov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2018 г.

После доработки 08.11.2018 г.

Принята к публикации 08.11.2018 г.

Методом изотермического насыщения в ампулах изучена растворимость бис-аддуктов легкого фуллера  $C_{60}$  и незаменимых аминокислот: лизина, треонина и оксипролина в воде в интервале температур 20–80°C. Методом комплексного термического анализа проведено исследование кристаллогидратов  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  в интервале температур 40–1100°C. Методом динамического светорассеяния изучены концентрационные зависимости размеров ассоциатов в бинарных водных растворах указанных бис-аддуктов.

**Ключевые слова:** бис-аддукт, легкий фуллерен  $C_{60}$ , незаменимая аминокислота, политермическая растворимость, плотность насыщенных растворов, комплексный термический анализ, ассоциация, динамическое светорассеяние

**DOI:** 10.1134/S0044453719070240

Настоящая работа представляет собой продолжение цикла работ авторов [1–18], посвященных синтезу, идентификации и изучению физико-химических свойств водорастворимых производных легких фуллеренов, а также изучению объемных и рефракционных свойств водных растворов этих бис-аддуктов [19, 20].

РАСТВОРИМОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ  
НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ В БИНАРНЫХ  
СИСТЕМАХ  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  
 $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$   
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–80°C

В работе методом изотермического насыщения в ампулах изучена растворимость бис-аддуктов легкого фуллера  $C_{60}$  и незаменимых аминокислот: лизина, треонина и оксипролина –  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$  в воде в интервале температур 20–80°C. Насыщение проводилась в водном шейкер-термостате, точность термостатирования составила  $\Delta T =$

$\pm 0.1$  К, частота встряхивания  $\nu \sim 2$  Гц, время насыщения  $t \sim 8$  ч, после цикла насыщения пробы отстаивались в течение 30 мин. Концентрации бис-аддуктов определялись спектро-фото-метрически (по электронным спектрам в ближней ультрафиолетовой области при длине волны 330 нм) [19]. Точность определения составила  $\Delta C_{\text{бис-аддукт}} = \pm 2.5\text{--}3.5$  отн. %. Политермические данные по растворимости бис-аддуктов представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Методом пикнометрии в тех же условиях изучена температурная зависимость плотности насыщенных водных растворов  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$ . Использованы кварцевые пикнометры с рабочим объемом  $\approx 10$  см<sup>3</sup>, стандартизированные по чистому растворителю ( $H_2O$  – дист.), точность термостатирования составила  $\Delta T = \pm 0.1$  К, точность определения  $\Delta \rho = \pm 0.0002\text{--}0.0005$  г/см<sup>3</sup>. Политермические данные по плотности насыщенных

**Таблица 1.** Растворимость ( $S$ , г/л) и плотность насыщенных растворов ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) в бинарных системах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  в интервале температур 20–80°C

$T$ , °C	$S$ , г/л		
	$C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$	$C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$	$C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$
20	23.24	42.80	181.3
30	35.69	56.05	268.2
40	44.58	81.16	393.4
50	45.75	109.4	448.5
60	45.82	126.4	597.2
70	23.24	127.9	693.5
80	48.42	124.9	777.1
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		
	$C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$	$C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$	$C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$
20	0.9983	1.0385	1.0675
30	0.9985	1.0400	1.0875
40	1.0020	1.0415	1.1020
50	1.0175	1.0460	1.1123
60	1.0195	1.0510	1.1425
70	1.0230	1.0490	1.1481
80	1.0355	1.0447	1.1495

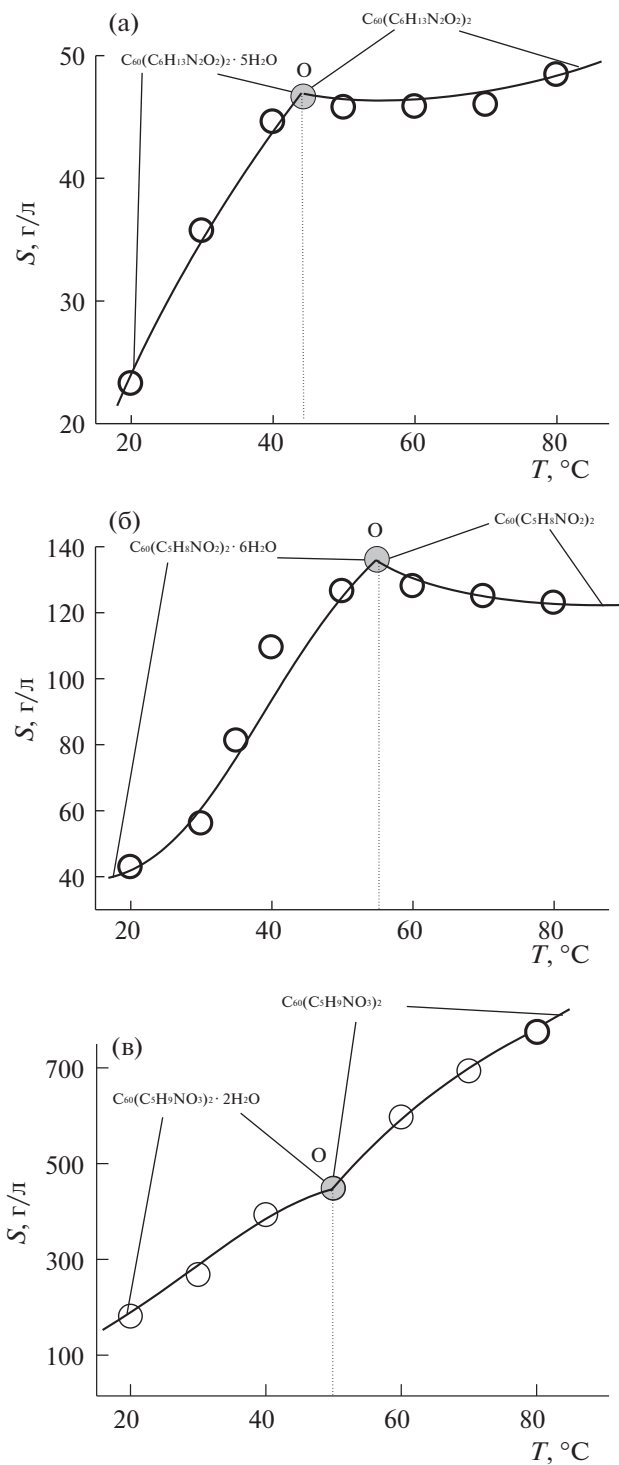
Примечание. В системе  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$  при 44°C в твердой фазе происходит диссоциация кристаллогидрата по схеме:  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O \rightarrow C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 + 5H_2O$ . В системе  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  при 55°C в твердой фазе происходит диссоциация кристаллогидрата по схеме:  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 + 6H_2O$ . В системе  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  при 50°C в твердой фазе происходит диссоциация кристаллогидрата по схеме:  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 + 2H_2O$ .

растворов бис-аддуктов представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Из табл. 1, в частности, следует, что политермы растворимости во всех системах состоят из двух ветвей, отвечающих кристаллизации кристаллогидратов бис-аддуктов:  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (низкотемпературные ветви) и безводных бис-аддуктов:  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$ , (высокотемпературные ветви). При этом ветви кристаллогидратов (продолженные в метастабильную область) лежат выше ветвей кристаллизации безводных бис-аддуктов для систем  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ , а для третьей системы  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  ветвь кристаллогидрата  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и безводного  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$  располагаются практически на одной прямой (см. рис. 1в). Политермы растворимости содержат по одной нонвариантной точке проходного типа (по терминологии работ [21, 22]) – точкам О на рис. 1, отвечающим насыщению сразу двумя твердыми фазами – кристаллогидратом и безводным бис-аддуктом. Все точки О отвечают близким температурам дегидратации  $T(O)_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2} = 44^\circ C$ ,  $T(O)_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} =$

$= 55^\circ C$ ,  $T(O)_{C_{60}(C_5H_9NO_3)_2} = 50^\circ C$ . Если сингулярность на политермах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  выражена отчетливо, то для системы  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  она проявляется весьма слабо, и определена нами по политермической зависимости плотности насыщенных растворов от температуры  $\rho(T)$  – рис. 2в, где сингулярность проявляется вполне отчетливо, см. ниже.

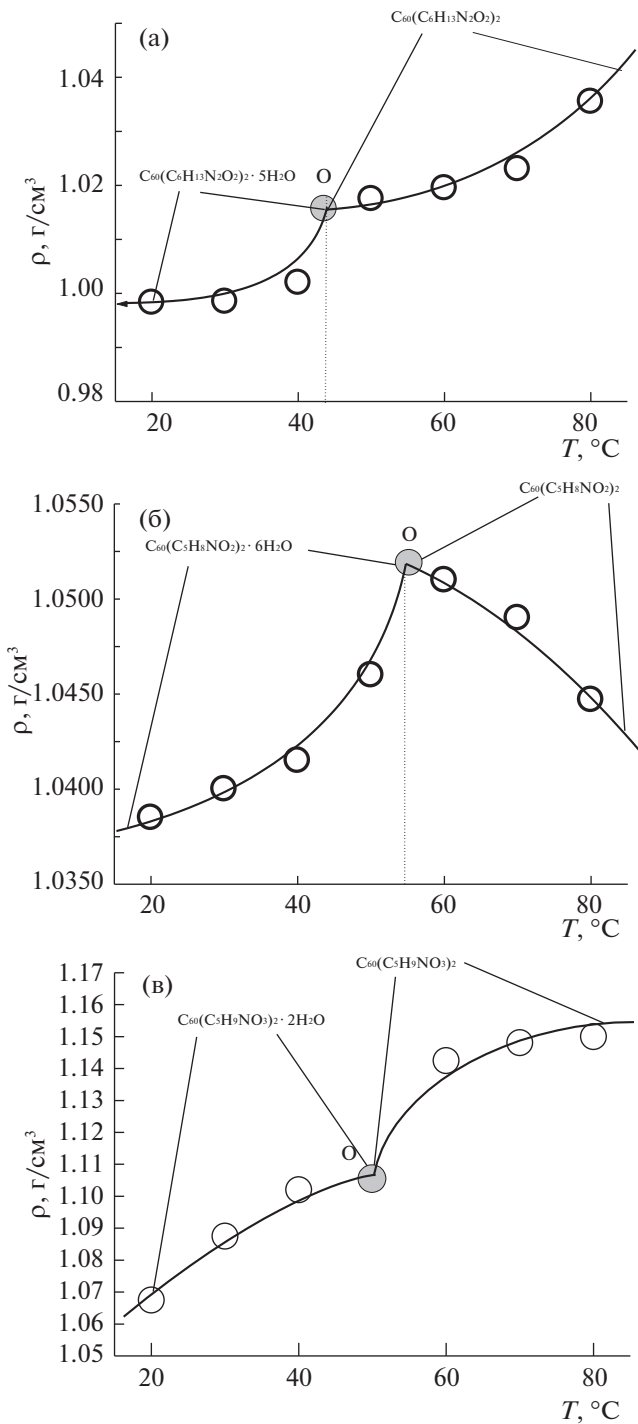
Как видно из рисунков, растворимость всех бис-аддуктов весьма значительна и составляет от десятков до сотен г/л. При этом растворимости бис-аддуктов при всех температурах подчиняются следующему соотношению:  $S_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2} < S_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} < S_{C_{60}(C_5H_9NO_3)_2}$ . Растворимость всех бис-аддуктов на ветвях кристаллизации кристаллогидратов  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  существенно возрастает с ростом температуры  $dS_{\text{бис-аддукт}}/dT > 0$  (рис. 1). Напротив, на ветвях кристаллизации безводных бис-аддуктов растворимость ведет себя по-разному: проходит через экстремум (рис. 1а), монотонно убывает (рис. 1б) и монотонно возрастает (рис. 1в). При этом, например,  $S_{C_{60}(C_5H_9NO_3)_2}$  ( $T = 80^\circ C$ ) такова, что массовая доля



**Рис. 1.** Растворимость в бинарных системах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$  (а),  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  (б),  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  (в) в интервале температур 20–80°C.

$C_{60}(C_5H_9NO_2)_2$  существенно превосходит массовую долю растворителя –  $H_2O$ .

Такая же сингулярность при смене равновесной твердой фазы проявляется на политермче-



**Рис. 2.** Плотность насыщенных растворов в бинарных системах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$  (а),  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  (б),  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  (в) в интервале температур 20–80°C.

ских зависимостях плотности насыщенных растворов  $\rho(T)$  в системах:  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  именно при тех же температурах  $T(O)$  – см. рис. 2. Если на ветвях кристаллизации кристаллогидратов

**Таблица 2.** Комплексный термический анализ кристаллогидратов  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  в интервале температур 20–1000°C (нагрев в открытом объеме на воздухе 3 К/мин)

$N$ эф-фекта	$T_{st} - T_{extr} - T_{fin}$ , °C	$(\Delta m_{eff}/m_0)^{exp} \times 100\%$	$(\Delta m_{eff}/m_0)^{th} \times 100\%$	Термо-окислительный процесс
$C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$				
1	30–70–160	8.2	8.2	$C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O \rightarrow C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 + 5H_2O$
2	170–210–305	11.6	11.1	$C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 + O_2 \rightarrow C_{60}(NH(CH_2)_4CH_3)_2 + 2CO_2 + N_2 + 2H_2O$
3	320–400–520	11.2	10.6	$C_{60}(NH(CH_2)_4CH_3)_2 + 14 O_2 \rightarrow C_{60}(NHCH=O)_2 + 8CO_2 + 10H_2O$
4	560–590–630	2.4	2.5	$C_{60}(NHCH=O)_2 \rightarrow C_{60}NH_2(NHCH=O) + CO$
5	630–690–760	2.9	2.5	$C_{60}NH_2(NHCH=O) \rightarrow C_{60}(NH_2)_2 + CO$
6	780–800–820	2.8	2.8	$C_{60}(NH_2)_2 + O_2 \rightarrow C_{60} + 2H_2O + N_2$
7	820–930–1050...	более 14	более 14	Частичное окисление кора $C_{60}$
$C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$				
1	30–70–170	10.7	10.2	$C_{60}[-NH-CH(CH(OH)CH_3)-COOH]_2 \cdot 6H_2O \rightarrow C_{60}[-NH-CH(CH(OH)CH_3)-COOH]_2 + 6H_2O$
2	200–20–400	12.2	11.7	$C_{60}[-NH-CH(CH(OH)CH_3)-COOH]_2 \rightarrow C_{60}[-NH-CH=CH-CH_3]_2 + 2CO_2 + 2H_2O$
3	400–580–720	4.6 + 6.7 = 11.1	10.5	$C_{60}[-NH-CH=CH-CH_3] + 9O_2 \rightarrow C_{60} + 6CO_2 + 6H_2O + 2N_2$
4	750–850–1000...	Более 19	Более 19	Частичное окисление кора $C_{60}$
$C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$				
1	30–155–200	3.5	3.7	$C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 + 2H_2O$
2	220–350–460	8.4	8.8	$C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \rightarrow C_{60}(NC_4H_9)_2 + 2CO_2$
3	500–620–830	5.7 + 8.5 = 14.2	14.4	$C_{60}(NC_4H_9)_2 + 12.5O_2 \rightarrow C_{60} + N_2 + 8CO_2 + 9H_2O$
4	850–900–980...	Более 60	Более	Окисление кора $C_{60}$

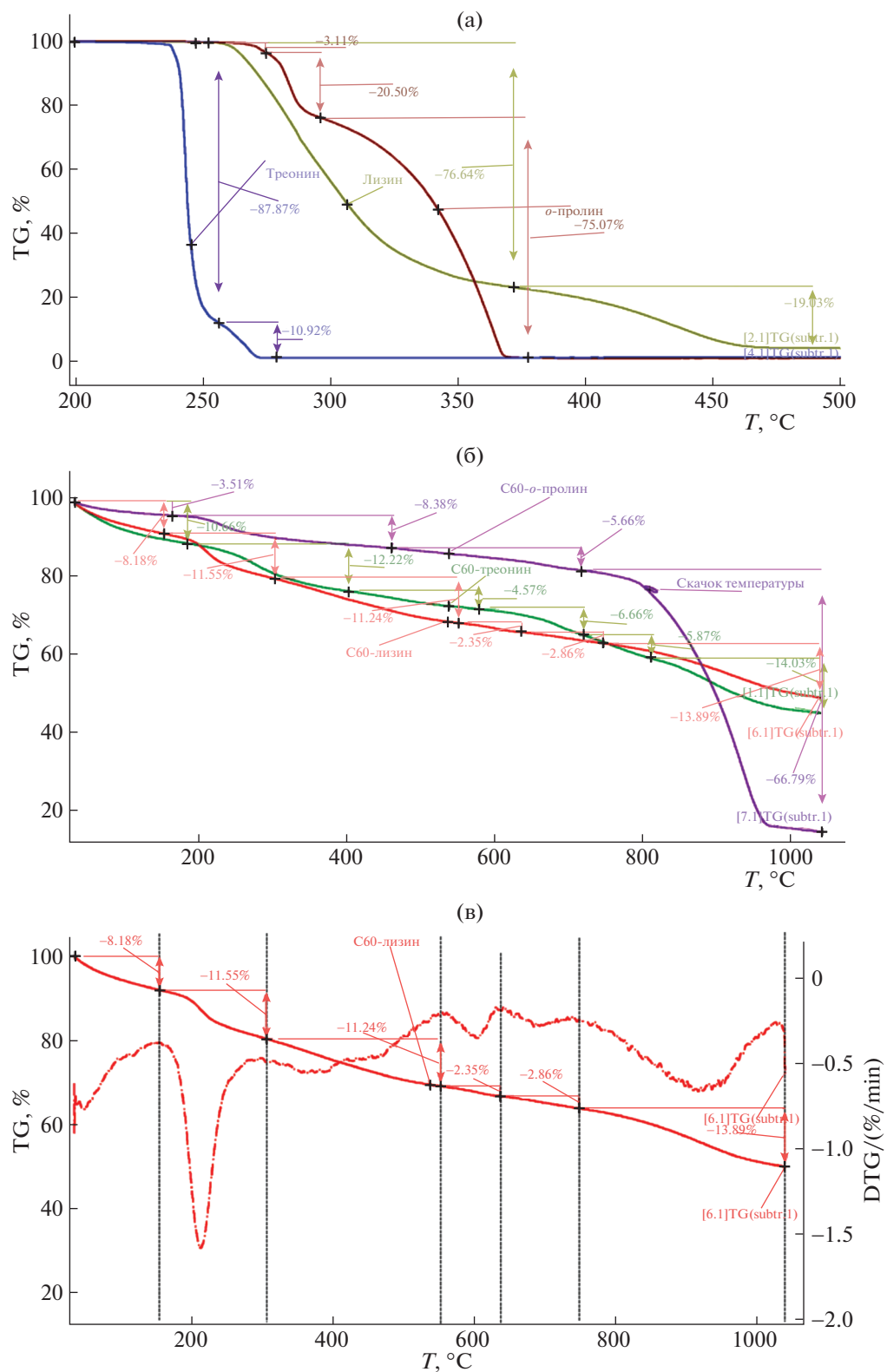
Примечание.  $T_{st} - T_{extr} - T_{fin}$  – температуры DTG-эффекта: начало–экстремум–окончание,  $(\Delta m_{eff}/m_0)^{exp}$ ,  $(\Delta m_{eff}/m_0)^{th}$  – относительная потеря массы в ходе эффектов экспериментально установленное и рассчитанное согласно термо-окислительному процессу,  $m_0$  – начальная масса кристаллогидрата.

$C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  плотность насыщенных растворов монотонно возрастает  $d\rho/dT > 0$ , то на ветвях кристаллизации безводных бис-аддуктов:  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$  функция  $\rho(T)$  снова ведет себя по-разному: возрастает для  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$  и убывает для  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ . Такое температурное поведение плотности насыщенных растворов вызвано наложением двух тенденций при увеличении температуры: 1) уменьшением плотности как растворителя, так и растворов заданных концентраций и 2) симбатным изменением плотности растворов и концентрации бис-аддуктов при заданной температуре (см., например [20]). Для ветви кристаллизации  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$  обе тенденции действуют однонаправленно в сторону уменьшения плотности и действительно в этом случае  $d\rho/dT < 0$  (см. рис. 2б).

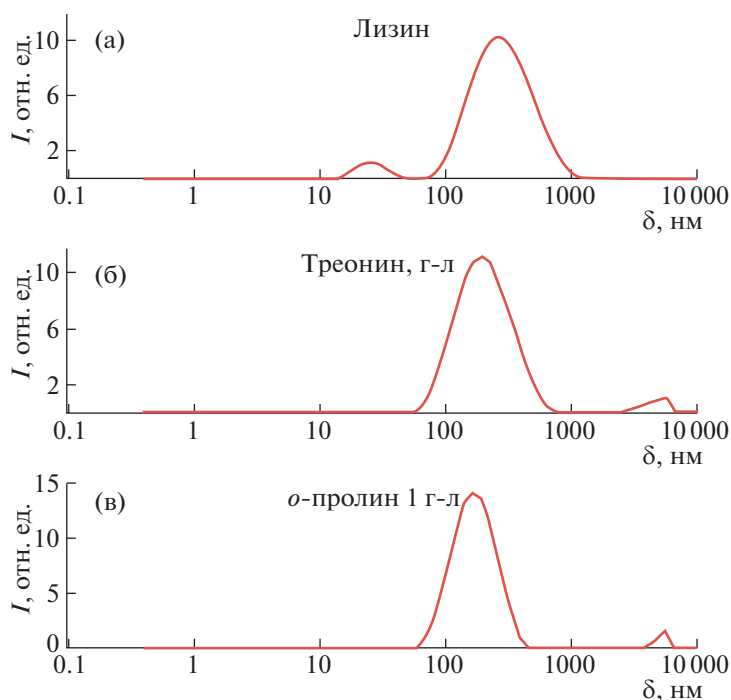
### КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ , $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Для проведения комплексного термического анализа в работе использован термогравиметр NETZSCH STA 449F3 (скорость нагрева  $v = 10$  К/мин, открытый объем, атмосфера – воздух, интервал температур 40–1100°C, массы навесок 2.5–5.0 мг). Полученные данные представлены в табл. 2 и на рис. 3.

На рис. 3а представлены термограммы (TG-кривые или зависимости  $(m/m_0) \times 100\%$ ,  $m$  и  $m_0$  – текущая и начальная массы образцов) для аминокислот: лизина, треонина, оксипролина –  $C_6H_{14}N_2O_2$ ,  $C_4H_9NO_3$ ,  $C_5H_{10}NO_3$ . Как видно из рисунка, все изученные аминокислоты в условиях опыта термически достаточно нестойки: наиболее нестойкий – треонин начинает разлагаться при температуре  $\approx 240^\circ\text{C}$  и полностью разлагается



**Рис. 3.** Термогравиметрический анализ незаменимых аминокислот (кривые TG):  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  – лизина (средняя кривая при  $300^\circ\text{C}$ ),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$  – треонина (нижняя кривая),  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2$  – оксипролина (верхняя кривая) (а), кристаллогидратов  $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (нижняя кривая при  $600^\circ\text{C}$ ),  $\text{C}_{60}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (средняя кривая),  $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (верхняя кривая) (б), и пример кривой DTG для  $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (в).



**Рис. 4.** Примеры распределений по размерам ассоциатов в бинарных системах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$  (а),  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  (б),  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  (в) при температуре  $25^\circ C$ , все рисунки представлены для равных концентраций бис-аддукта  $C = 1$  г/л.

$(m/m_0) \times 100\% \rightarrow 0$  при  $\approx 270^\circ C$ , оксипролин начинает разлагаться при температуре  $\approx 270^\circ C$  и полностью разлагается при  $\approx 370^\circ C$ , лизин начинает разлагаться при температуре  $\approx 260^\circ C$  и полностью разлагается при  $\approx 500^\circ C$ , причем при  $350^\circ C$   $(m/m_0) \times 100\% \approx 20$ .

На рис. 3б представлены TG-кривые бис-аддуктов: кристаллогидратов  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Из рисунка и табл. 2 видно, что кристаллогидраты вначале теряют кристаллизационную воду, затем при температурах  $\approx 170-220^\circ C$  начинается окислительная термо-деструкция аминокислотных остатков фуллеренового кора (без заметного окисления последнего), сопровождающееся последовательными процессами: внутренней дегидратации ( $-H_2O$ ), деазотирования ( $-N_2$ ), декарбоксилирования ( $-CO_2$  и  $-CO$ ) – см. табл. 2. Эти стадийные процессы завершаются при температурах  $\approx 720-830^\circ C$ , т.е. фуллереновый кор  $C_{60}$  существенно стабилизирует аминокислотные остатки. Наконец, при температурах  $\approx 750-850^\circ C$  начинается окислительная деструкция фуллеренового кора. На рис. 3в в качестве примера представлена DTG-термограмма  $d[(m/m_0) \times 100\%]/dT$  для  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ .

#### АССОЦИАЦИЯ В БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ , $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ , $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$ ПРИ $25^\circ C$

Нами были изучены концентрационные зависимости размеров ассоциатов в бинарных системах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  при  $25^\circ C$  Malvern Zeta Nanosizer. Данные представлены в табл. 3 и на рис. 4. Изученный интервал концентраций  $C = 0.01-10$  г/л, при больших концентрациях растворы становились непрозрачными и не могли быть использованы при данном методе исследования.

Как видно из табл. 3, мономерных форм  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$ , точнее их гидратов (с “диаметром квазисферы”  $\delta_0 \sim 2 \pm 0.2$  нм) не обнаружено даже в самых разбавленных растворах при концентрациях бис-аддуктов  $C = 0.01$  г/л. Во всех случаях установлено последовательное образование из мономеров ассоциатов I-го порядка ( $\delta_I \sim 20 \pm 10$  нм), из них образуются ассоциаты II-го порядка ( $\delta_{II} \sim 200 \pm 100$  нм), из них, в свою очередь, ассоциаты III-го порядка ( $\delta_{III} \sim 5000 \pm 1000$  нм). Последние ассоциаты, отвечающие микро-гетерогенным системам, в системе  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$  не обнаруживаются. Подобный тип “иерархической” последовательной ассоциации наблюдался нами и

**Таблица 3.** Размеры ассоциатов нанокластеров в бинарных системах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  при температуре 25°C

Система $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$										
$C_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2}$ , г/л	$\delta_0$ , нм	$\delta_I$ , нм	$\delta_{II}$ , нм	$N_I$ , ед.	$N_2$ , ед.	$N_{I/II}$ , ед.				
0	2	—	—	1	—	—				
0.01	—	10	100	60	$3 \times 10^4$	500				
0.1	—	20	200	500	$2 \times 10^5$	500				
1.0	—	20	300	500	$8 \times 10^5$	1700				
3.0	—	20	300	500	$8 \times 10^5$	1700				

Система $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$										
$C_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2}$ , г/л	$\delta_0$ , нм	$\delta_I$ , нм	$\delta_{II}$ , нм	$\delta_{III}$ , нм	$N_{II}$ , ед.	$N_{III}$ , ед.	$N_{II/III}$ , ед.			
0	2	—	200	—	—	—	—			
0.01	—	—	200	—	$3 \times 10^5$	—	—			
0.1	—	—	200	—	$3 \times 10^5$	—	—			
1.0	—	—	200	5000	$3 \times 10^5$	$2 \times 10^9$	$8 \times 10^3$			
5.0	—	—	200	5000	$3 \times 10^5$	$2 \times 10^9$	$8 \times 10^3$			
10.0	—	—	200	5000	$3 \times 10^5$	$2 \times 10^9$	$8 \times 10^3$			

Система $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$										
$C_{C_{60}(C_5H_9NO_3)_2}$ , г/л	$\delta_0$ , нм	$\delta_I$ , нм	$\delta_{II}$ , нм	$\delta_{III}$ , нм	$N_I$ , ед.	$N_{II}$ , ед.	$N_{III}$ , ед.	$N_{I/II}$ , ед.	$N_{I/III}$ , ед.	$N_{II/III}$ , ед.
0	2	—	—	—	1	—	—	—	—	—
0.01	—	40	200	—	$8 \times 10^3$	$3 \times 10^5$	—	300	—	—
0.1	—	40	200	—	$8 \times 10^3$	$3 \times 10^5$	—	300	—	—
1.0	—	—	200	5000	—	$3 \times 10^5$	$2 \times 10^9$	—	$5 \times 10^5$	$8 \times 10^3$
2.5	—	—	200	5000	—	$3 \times 10^5$	$2 \times 10^9$	—	$5 \times 10^5$	$8 \times 10^3$
5.0	—	—	200	5000	—	$3 \times 10^5$	$2 \times 10^9$	—	$5 \times 10^5$	$8 \times 10^3$

Обозначения:  $\delta_i$  – линейные размеры кластеров  $i$ -го ( $i = 0$  соответствует мономеру), I-го, II-го, III-го порядка;  $N_i$  – среднее число молекул мономера в кластере  $i$ -го порядка ( $i = I, II, III$ );  $N_{i/i+j}$  – среднее число кластеров  $i$ -го порядка в кластере  $(i+j)$ -го порядка ( $i = I, II; j = II, III$ ).

ранее для других водорастворимых производных  $C_{60}$  (см., например, [1, 3, 4, 18]). Следует отметить, что в системах  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  размеры ассоциатов  $\delta_I$  и  $\delta_{II}$  относительно более устойчивы, чем в системе  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$  – см. табл. 2. На рис. 4 представлены примеры распределений по размерам ассоциатов в бинарных системах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$  (рис. 4.1),  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  (рис. 4.2),  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  (рис. 4в) при температуре 25°C для равных концентраций бисаддукта  $C = 1$  г/л. Из рис. 4 хорошо видно, что, если в системе  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$  присутствуют ассоциаты I-го и II-го порядков, то в системах:  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  II-го и

III-го при полном отсутствии мономерных форм. В табл. 3 представлены также оценочные значения  $N_{i/i+1}$  (среднее число кластеров  $i$ -го порядка в кластере  $i+1$ -порядка), рассчитанные по соотношению:

$$N_{i/i+1} = (\delta_{i+1}/\delta_i)^3 K_y, \tag{1}$$

где  $K_y \approx 0.52$  – коэффициент упаковки “малых сфер” в “большую сферу”. В табл. 3 представлены оценочные значения  $N_i$  (среднее число мономеров в кластере  $i$  порядка), рассчитанные по соотношению:

$$N_i = (\delta_i/\delta_0)^3 (K_y)^i. \tag{2}$$

Таким образом, в работе методом изотермического насыщения в ампулах изучена растворимость бис-аддуктов легкого фуллерена  $C_{60}$  и незаменимых аминокислот: лизина, треонина и оксипролина —  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$  в воде в интервале температур 20–80°C. Концентрации бис-аддуктов определялись спектро-фото-метрически (по электронным спектрам в ближней ультрафиолетовой области при длине волны 330 нм). Методом пикнометрии в тех же условиях изучена температурная зависимость плотности насыщенных водных растворов. Показано, что политермы растворимости во всех системах состоят из двух ветвей, отвечающих кристаллизации кристаллогидратов бис-аддуктов:  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (низкотемпературные ветви) и безводных бис-аддуктов (высокотемпературные ветви). Методом комплексного термического анализа проведено исследование кристаллогидратов  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  в интервале температур 40–1100°C (в открытых объемах в атмосфере воздуха). Во всех случаях наблюдалось последовательное выделение гидратной (слабо связанной) воды, а также процессы окислительной дегидратации химически (сильно связанной) воды, декарбоксилирования, деазотирования и, наконец, окисления самого фуллеренового кора бис-аддуктов. Как оказалось, фуллереновый кор глобально стабилизирует аминокислотные остатки. Методом динамического светорассеяния изучены концентрационные зависимости размеров ассоциатов в бинарных системах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  при 25°C. Мономерных форм  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$ , точнее их гидратов не обнаружено. Во всех случаях установлено последовательно образование из мономеров ассоциатов I-го порядка, из них образуются ассоциаты II-го порядка, из них, в свою очередь, ассоциаты III-го порядка.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проекты № 18-08-00143 А, 19-015-00469 А, 19-016-00003 А).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al. // Russian Chemical Reviews. 2016. V. 85. № 1. P. 38.*
2. *Panova G.G., Ktitorova I.N., Skobeleva O.V. et al. // Intern. J. Plant Growth and Development. 2015. V. 77. № 4. 10 p. ASC Publ.*
3. *Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V., Pukhareno Yu.V. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 202. P. 50.*
4. *Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V., Pukhareno Yu.V. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 202. P. 1.*
5. *Тюрин Д.П., Семенов К.Н., Чарыков Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 764.*
6. *Pestov I.A., Keskinov V.A., Semenov K.N. et al. // Rus. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 6. P. 990.*
7. *Manyakina O.S., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 211. P. 487.*
8. *Semenov K.N., Kanterman I.G., Charykov N.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. № 6. P. 1073.*
9. *Семенов К.Н., Кантерман И.Г., Чарыков Н.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 5. С. 421.*
10. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 230.*
11. *Семенов К.Н., Кескинов В.А., Летенко Д.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 6. С. 1108.*
12. *Letenko D.G., Nikitin V.A., Semenov K.N., Ivanov S.A. // Rus. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 12. P. 1806.*
13. *Semenov K.N., Charykov N.A. // Rus. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 10. P. 1636.*
14. *Lushin A.I., Charykov N.A., Semenov K.N. et al. // Industrial and Engineering Chemical Research. 2013. V. 52. P. 14583.*
15. *Semenov K.N., Keskinov V.A., Charykov N.A. et al. // Industrial and Engineering Chemical Research. 2013. V. 52. P. 16095.*
16. *Semenov K.N., Charykov N.A. // Chapter in Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications. Phase Equilibria in Fullerene – Containing Systems / Ed. R.F. Verner, C. Benvegny. Nova Sciences Publishers, Inc., 2011. P. 1–91.*
17. *Semenov K.N., Charykov N.A. Chapter in Handbook on Grapes. Solubility of Light Fullerenes and Fullerene in Biocompatible with Human Beings Solvents / Ed. R.P. Murphy et al. Nova Sciences Publishers, Inc., 2011. P. 1–48.*
18. *Shestopalova A.A., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 211. P. 301.*
19. *Семенов К.Н., Иванова Н.М., Чарыков Н.А. и др. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2018. В печати.*
20. *Семенов К.Н., Иванова Н.М., Чарыков Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 318.*
21. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1746.*
22. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003. 262 с.*