

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК. 541.8

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА  
 $C_{60}$  И ЕГО АССОЦИАЦИЯ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ  
 $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  ПРИ  $25^\circ C$

© 2020 г. Л. В. Герасимова<sup>a</sup>, Н. А. Чарыков<sup>a</sup>, К. Н. Семенов<sup>a,b</sup>, В. В. Кескинов<sup>a,\*</sup>, А. А. Куленова<sup>c</sup>,  
Ж. К. Шаймарданов<sup>c</sup>, Б. К. Шаймараданова<sup>c</sup>, Канбар Аят<sup>a</sup>, Д. Г. Летенко<sup>d</sup>

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

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

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

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

\*e-mail: keskinov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2020 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

В работе методом пикнометрии изучена плотность водных растворов легкого фуллерена  $C_{60}$  в бинарной системе  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$ . В бинарной системе  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при  $25^\circ C$  проведен расчет концентрационных зависимостей молярных объемов и парциальных молярных объемов компонентов ( $H_2O$  и соответствующего фуллеренола). Методом динамического светорассеяния изучены линейные размеры, электрокинетические потенциалы и подвижности ассоциатов в указанной системе.

**Ключевые слова:** фуллеренол, легкий фуллерен  $C_{60}$ , средний молярный объем, парциальные молярные объемы, плотность растворов, линейные размеры, электрокинетические потенциалы, подвижности ассоциатов

DOI: 10.31857/S0044453720110084

Настоящая работа представляет собой продолжение цикла работ авторов [1–9], посвященных изучению физико-химических свойств водных растворов производных легких фуллеренов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ): сложных эфиров двухосновных карбоновых кислот (малонатов, оксалатов), полигидроксилированных форм (фуллеренолов), аминокислот (аргенина). Как было показано авторами ранее, эти свойства в значительной мере уникальны практически для всех типов растворов водорастворимых производных легких фуллеренов. Часть работ посвящена изучению физико-химических свойств легких фуллеренолов, а именно полигидроксилированных производных  $C_{60}(OH)_n$ , в том числе объемных свойств водных растворов и ассоциации (см., в частности работы [1, 10–17]). В этих работах рассмотрены фуллеренолы  $n = 40$ ,  $n = 22-24$ ,  $n = 16-28$  (так называемый фуллеренол-d, получаемый прямым гетерогенно-каталитическим окислением фуллерена  $C_{60}$  щелочью). Физико-химические свойства индивидуальных

фуллеренов, строго стехиометрического состава, таких как, например  $C_{60}(OH)_{24}$  (без каких-либо определяемых примесей металл-замещенных форм – натриевых, калиевых и т.п.) в литературе практически не описаны, вероятно, вследствие высокой сложности синтеза, и, главное, выделения, разделения и очистки последних.

Объемные свойства водной бинарной системы –  
 $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при  $25^\circ C$

В работе методом пикнометрии изучены концентрационные зависимости плотности водорастворимого фуллеренола  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при  $25^\circ C$ . Использованы кварцевые пикнометры с рабочим объемом  $\approx 10 \text{ см}^3$ , стандартизированные по чистому растворителю ( $H_2O$  – дист.), точность термостатирования составила  $\Delta T = \pm 0.05 \text{ K}$  (условия водяного термостата), точность определения плотности:  $\Delta \rho = \pm 0.0002 \text{ г/см}^3$  (усредненные данные по пяти измерениям). Диапазон изученных

**Таблица 1.** Объемные свойства и рефракции водных растворов фуллеренолов  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при температуре  $25^\circ C$ 

№ п/п	$C$ , г/дм <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$X_{\text{фуллеренол}}$ , отн. ед.	$dV/dx$ , см <sup>3</sup> /моль	$V_{\text{фуллеренол}}$ , см <sup>3</sup> /моль	$V_{H_2O}$ , см <sup>3</sup> /моль
1	0.000*	0.9971	18.052	0.000	-16600	-16600	18.052
2	0.3125	1.0020	17.969	$4.99 \times 10^{-6}$	-13500	-13500	18.036
3	0.625	1.0052	17.917	$9.98 \times 10^{-6}$	-5390	-5370	17.97
4	1.25	1.0060	17.914	$1.99 \times 10^{-5}$	-152	-134	17.91
5	2.5	1.0072	17.915	$3.99 \times 10^{-5}$	1960	1980	17.83
6	5.0	1.0009	18.072	$7.99 \times 10^{-5}$	2580	2600	17.86
7	10.0	1.0002	18.175	$1.60 \times 10^{-4}$	1260	1280	17.97

Обозначения:  $C$  – концентрация,  $\rho$  – плотность при  $25^\circ C$ ,  $V$  – средний молярный объем,  $X_{\text{фуллеренол}}$  – молярная доля,  $dV/dx$  – производная молярного объема,  $V_{\text{фуллеренол}}$  и  $V_{H_2O}$  – парциальный молярный объем фуллеренолов и  $H_2O$  соответственно, звездочкой отмечены данные относящиеся к бесконечно разбавленному раствору (№ 1 в табл.) получены экстраполяцией на значение  $C = 0.000$  г/дм<sup>3</sup>.

концентраций  $C_{\text{бис-аддукт}}$  составлял 0–10 г/л. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Из данных  $\rho(C_{\text{фуллеренол}})$  нами были рассчитаны концентрационные зависимости молярных объемов растворов:

$$V = v / \sum_{i=1}^2 n_i, \quad (1)$$

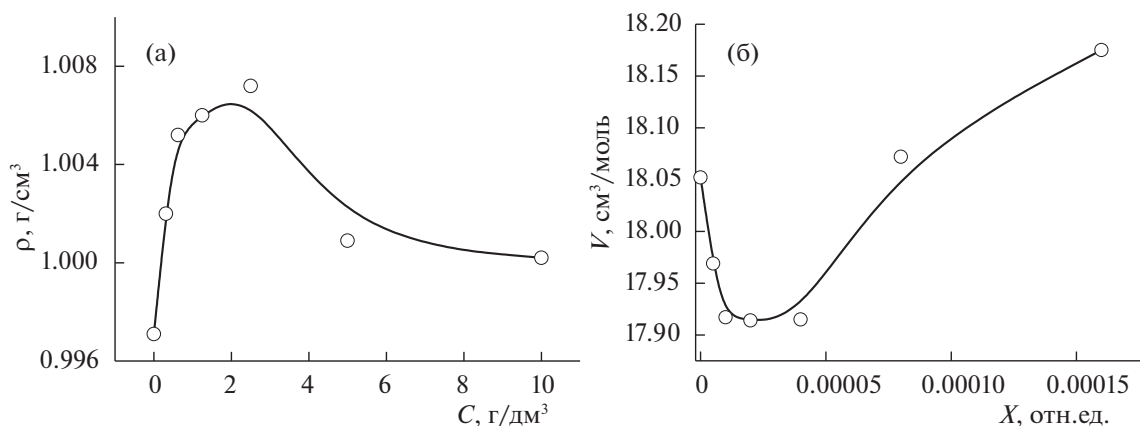
где суммирование проводится по обоим компонентам (1 –  $H_2O$ , 2 – фуллеренол),  $v$ ,  $n_i$  – объем и числа молей  $i$ -го компонента раствора, молекулярная масса фуллеренола  $C_{60}(OH)_{24}$  составляет  $M = 1128$  г/моль. Данные по средним молярным объемам представлены в табл. 1 и на рис. 1б. При низких концентрациях фуллеренола  $X_{\text{фуллеренол}} \approx (2-4) \times 10^{-5}$  отн. ед. средний молярный объем проходит через минимум, а при более высоких

концентрациях фуллеренола  $X_{\text{фуллеренол}} \approx 1.6 \times 10^{-4}$  отн. ед. – достигает максимальных значений (табл. 2). Иными словами, раствор фуллеренола при очень низких концентрациях уплотняется (вероятно, структурируется), затем при более высоких действие указанного эффекта ослабляется. Этот факт может быть связан с изменением типа иерархической ассоциации, наблюдаемой нами для водных растворов производных фуллеренов и ранее (см., например, работы [1–7, 11]).

В работе был также проведен расчет парциальных молярных объемов компонентов водных растворов –  $V_i$  ( $i = 1 - H_2O$ , 2 – фуллеренол):

$$V_i = (\partial v / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq i}, \quad (2)$$

где:  $v$  – объем раствора,  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента. Расчет функций  $V_i$  проводился нами



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости плотности (а) и среднего молярного объема (б) водных растворов  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при  $25^\circ C$ .

**Таблица 2.** Линейные размеры, электрокинетические потенциалы и подвижности ассоциатов нанокластеров в бинарной системе  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при температуре  $25^\circ C$

№ п/п	$C_{C_{60}(OH)_{24}}$ , г/л	$\delta_0$ , нм	$\delta_I$ , нм	$\delta_{II}$ , нм	$\delta_{III}$ , нм	$N_I$ , ед.	$N_{II}$ , ед.	$N_{III}$ , ед.
1	0.000*	2	—	—	—	—	—	—
2	0.15625	—	40–60	160–170	—	$8 \times 10^3$	$1.5 \times 10^5$	—
3	0.3125	—	40–60	150–160	—	$8 \times 10^3$	$1.2 \times 10^5$	—
4	0.625	—	40–50	170–190	—	$6 \times 10^3$	$1.6 \times 10^5$	—
5	1.25	—	—	210–250	—	—	$3.3 \times 10^5$	—
6	2.5	—	—	160–200	4800–5100	—	$1.6 \times 10^5$	$2.1 \times 10^9$
7	5.0	—	—	270–300	5500–5600	—	$6.1 \times 10^5$	$2.9 \times 10^9$

№ п/п	$N_{I/II}$	$N_{II/III}$	$-\xi_I$ , мВ	$-\xi_{II}$ , мВ	$-\xi_{III}$ , мВ	$-U_I \times 10^{-8}$ , м <sup>2</sup> /(В с)	$-U_{II} \times 10^{-8}$ , м <sup>2</sup> /(В с)	$-U_{III} \times 10^{-8}$ , м <sup>2</sup> /(В с)
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	20	—	23	44	76	1.8	—	—
3	16	—	30	44	75	2.2	6.0	3.4
4	33	—	—	37	67	—	5.9	3.0
5	—	—	—	36	70	—	5.5	3.8
6	—	$1.1 \times 10^4$	—	42	72	—	5.5	3.3
7	—	$4.1 \times 10^3$	—	41	70	—	5.6	3.5

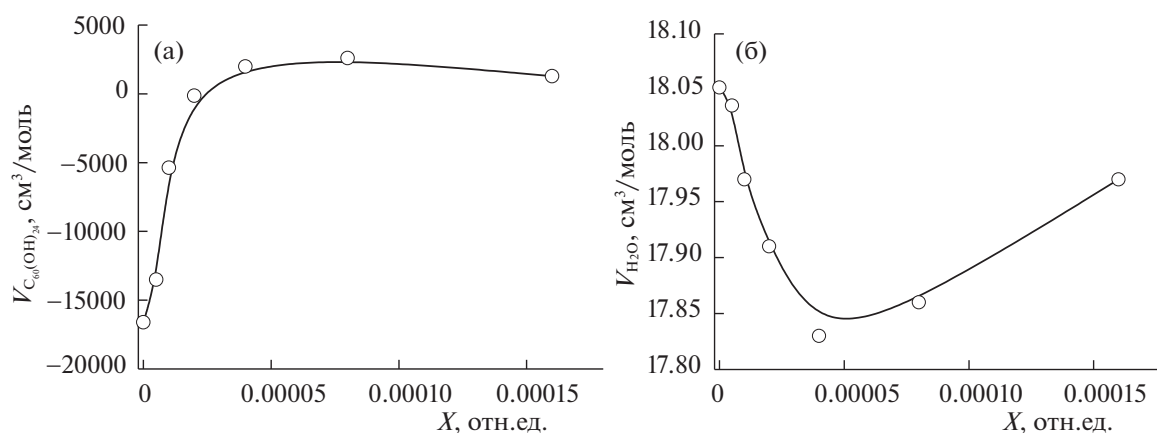
Обозначения:  $\delta_0, \delta_I, \delta_{II}, \delta_{III}$  – линейный размер кластеров 0 порядка (мономеров), I порядка, II порядка, III порядка соответственно;  $N_I, N_{II}, N_{III}$  – среднее число мономеров в кластере I, II, III порядка соответственно;  $N_{I/II}$  – среднее число кластеров I порядка в кластере II порядка,  $N_{II/III}$  – среднее число кластеров II порядка в кластере III порядка;  $\xi_I, \xi_{II}, \xi_{III}$  – электрокинетический потенциал кластеров I, II, III порядка соответственно;  $U_I, U_{II}, U_{III}$  – подвижность кластеров I, II, III порядка соответственно. Звездочкой отмечены данные относящиеся к бесконечно разбавленному раствору (№ 1 в табл. 2) получены экстраполяцией на значение  $C = 0.000$  г/дм<sup>3</sup>.

также по известным соотношениям, связывающим средние и парциальные молярные функции:

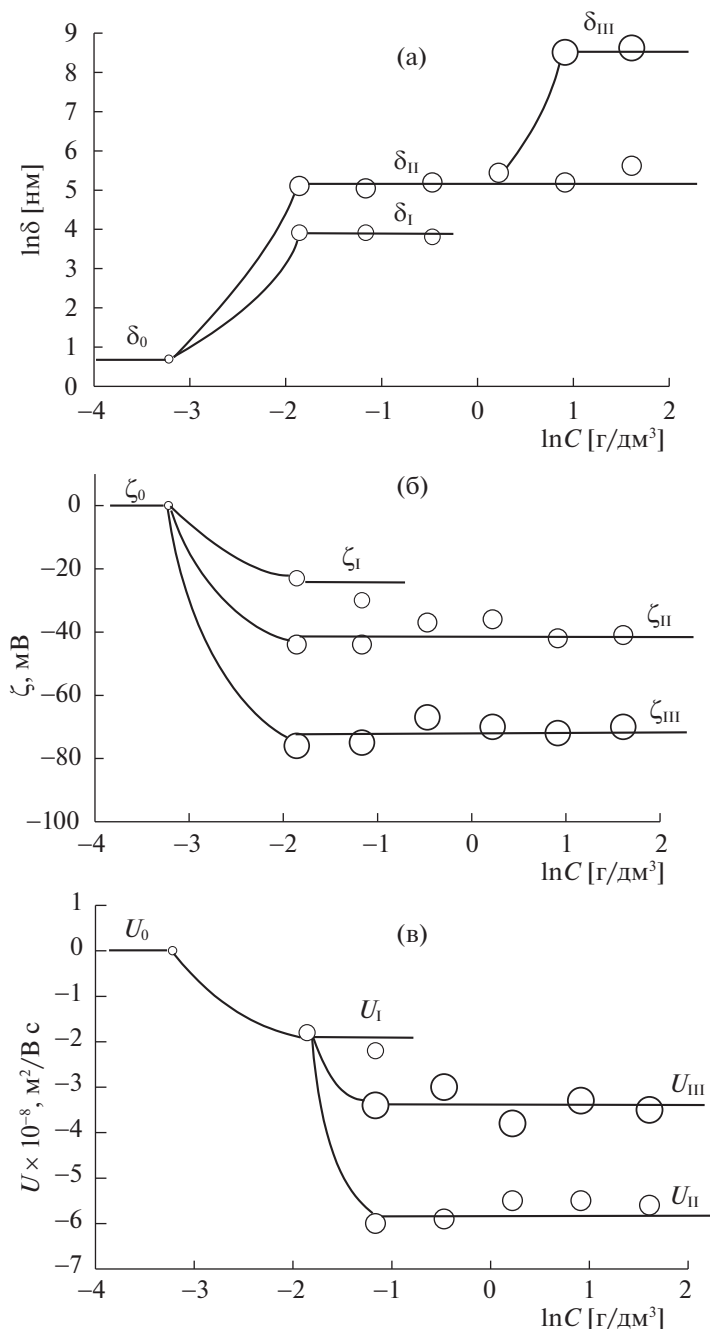
$$V_{H_2O} = V - x_{\text{фуллеренол}}(\partial V / \partial x_{\text{фуллеренол}})_{T,P}, \quad (3)$$

$$V_{\text{фуллеренол}} = V - x_{H_2O}(\partial V / \partial x_{H_2O})_{T,P}, \quad (4)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента раствора. Производные  $(\partial V / \partial x_{\text{фуллеренол}})_{T,P}$  и  $(\partial V / \partial x_{H_2O})_{T,P}$  рассчитывались нами численным дифференцированием. Данные о функциях  $V_i$  также представлены табл. 1 и на рис. 2а, 2б. Как видно из рисун-



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости парциальных молярных объемов компонентов ( $H_2O$  и фуллеренола) водных растворов  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  (а, б) при  $25^\circ C$ .



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости средних линейных размеров (а), электрокинетических потенциалов (б), подвижностей (в) ассоциатов нанокластеров в водных растворах  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при  $25^\circ C$  (нижние индексы 0 отвечают мономерам, 1, 2, 3 – ассоциатам первого, второго и третьего порядка; по мере увеличения порядка ассоциатов монотонно возрастает диаметр кругов, символизирующих их свойства).

ков, функции  $V_{H_2O}$  во всех случаях проходит через минимум при  $x_{\text{фуллеренол}} \approx 4 \times 10^{-5}$  отн. ед. В это же время при  $x_{\text{фуллеренол}} \approx 8 \times 10^{-5}$  отн. ед.  $V_{\text{фуллеренол}}$  проходит через максимум.

Невозможно не обратить внимание на еще один момент. В очень разбавленных растворах наблюдается очень существенное уменьшение зна-

чений парциальных молярных функций  $V_{\text{фуллеренол}}$  до значений:  $V_{\text{фуллеренол}} \approx -16600$  см³/моль. Иными словами, парциальный молярный объем в предельно разбавленных водных растворах, во-первых, отрицателен (что, в общем неудивительно) и, во-вторых, в 10–20 раз превосходит по модулю значения средних молярных объемов в твердой фазе. Это косвенно доказывает сильное

структурирующее действие нанокластеров на раствор даже при очень низких концентрациях последних –  $x_{\text{фуллеренол}} \approx 10^{-4} - 10^{-6}$  отн. ед.

*Ассоциация и электрокинетические потенциалы в бинарной системе –  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при  $25^\circ C$*

В настоящей работе нами методом динамического светорассеяния также изучены линейные размеры, электрокинетические потенциалы, подвижности ассоциатов нанокластеров в водных растворах  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$  при  $25^\circ C$  (прибор Zeta-Sizer ZS “MALVERN”). Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3. Как видно из рис. 3:

мономерные молекулы фуллеренола с линейными размерами около 2 нм, не наблюдаются нами даже в самых разбавленных растворах;

- ассоциаты первого и второго порядка с линейными размерами  $\delta$ , равными  $50 \pm 10$  нм и  $230 \pm 70$  нм образуются из мономеров практически одновременно;

- наконец, еще при более высоких концентрациях из кластеров второго порядка образуются кластеры третьего порядка с размерами около 5 нм, отвечающие потере растворами фуллеренола диффузионной устойчивости, т.е. гетерогенным системам;

- ассоциаты нанокластеров всех порядков, с 1-го по 3-й, характеризуются одинаковым знаком электрокинетических потенциалов и подвижности в электростатическом поле, что свидетельствует об одинаковом знаке заряда поверхности нанокластеров и несомненно препятствует их преждевременной агломерации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-08-00143 А, 19-015-00469 А и 19-016-00003 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 38.*
2. *Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 202. P. 50.*
3. *Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 202. P. 1.*
4. *Shestopalova A.A., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 211. P. 301.*
5. *Manyakina O.S., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 211. P. 487.*
6. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 230.*
7. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. V. 5. № 3. P. 427.*
8. *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.*
9. *Semenov K.N., Charykov N.A. Chapter in Handbook on Grapes. Solubility of Light Fullerenes and Fullerenol in Biocompatible with Human Beings Solvents. Ed. R.P. Murphy Nova Sciences Publishers, Inc., 2011. P. 1–48.*
10. *Semenov K.N., Kurilenko A.V., Charykov N.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 7. P. 1258.*
11. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. V. 6. № 2. P. 294.*
12. *Podolsky N.E., Marcos M.A., Cabaleiro D. et al. // J. Molecular Liquids. 2019. V. 278. P. 342.*
13. *Podolsky N., Lelet M., Ageev S. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 4. P. 1480.*
14. *Semenov K.N., Charykov N.A., López et al. // J. Molecule Liquids. 2018. V. 256. P. 305.*
15. *Юрьев Г.О., Кескинов В.А., Семенов К.Н., Чарыков Н.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 751.*
16. *Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al. // Progress in Solid State Chemistry 2016. V. 44 (2). P. 59.*
17. *Tyurin D.P., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 5. P. 771.*