

На правах рукописи



Тюрин Дмитрий Павлович

**СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

- Научный руководитель: **Чарыков Николай Александрович**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)»
- Официальные оппоненты **Пак Вячеслав Николаевич**
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИИ Физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет А.И. Герцена»
- Алексеев Николай Игоревич**
доктор физико-математических наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
- Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита диссертации состоится 19 декабря 2019 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.230.12 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГТИ(ТУ) по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) и на сайте организации: <http://technolog.edu.ru/university/dissovet/autoreferats/file/6978-...html>

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Справки по тел.: (812) 494-92-56

e-mail: dissovet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.230.12



Виктор Анатольевич Кескинов

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Основной проблемой использования легких фуллеренов (C_{60} и C_{70}) является их полная нерастворимость в воде и водных растворах, поэтому актуальным является синтез водорастворимых производных легких фуллеренов и исследование их основных характеристик, таких как водородный показатель, электрическая проводимость, антиоксидантная активность, антикоррозионная активность, криометрические свойства и т.д. современными методами физико-химического анализа.

Степень ее разработанности. В настоящее время разработано достаточно большое количество методик синтеза некоторых водорастворимых производных фуллеренов, таких как: полигидроксилированные фуллерены, сложные эфиры фуллеренов моно- и дикарбоновых кислот, аддуктов с аминокислотами и полипептидами и т.п. Идентификация этих производных проводится, как правило, комплексом современных методов физико-химического анализа: элементный анализ, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, ИК-, электронная и Рамановская спектроскопия, электронная микроскопия.

В литературе имеются явно недостаточное количество сведений о физико-химических свойствах водорастворимых производных легких фуллеренов и их растворов, и совсем небольшое количество работ посвящено изучению биологической активности последних, а именно антиоксидантным, противогрибковым, противовирусным и прочих свойств.

Цель и задачи. Целью работы являются синтез водорастворимых производных фуллеренов, идентификация полученных соединений, криометрические исследования с использованием полуэмпирической модели VD-AS (ассимметричная термодинамическая модель вириального разложения энергии Гиббса), а так же электрохимические исследования водных растворов производных фуллеренов – C_{60} и C_{70} .

Задачи исследования состояли в:

1. Синтезе водорастворимых производных легких фуллеренов.
2. Идентификации полученных соединений методами элементного анализа, ИК, УФ-спектроскопии, и оптической поляризационной и сканирующей электронной микроскопии, а также термогравиметрическим методом.
3. Исследовании физико-химических свойств водных растворов полученных соединений методами кондуктометрии, потенциометрии, вольтамперометрии и криометрии.

Научная новизна:

1. Синтезированы водорастворимые производные фуллеренов C_{60} и C_{70} по новым методикам.
2. Проведена идентификация полученных соединений методами физико-химического анализа. Впервые изучены свойства полученных соединений:

- методами потенциометрии и кондуктометрии, определены термодинамические константы диссоциации; показано, что исследуемые соединения являются слабыми электролитами с щелочной функцией.

- методом вольтамперометрии, показано, что при добавлении в раствор серной кислоты трис-малоната фуллерена C_{60} уменьшается скорость кислотной коррозии стали.

- методом криометрии, определены избыточные термодинамические функции в водных растворах производных легких фуллеренов с использованием полуэмпирической модели VD-AS (асимметричная термодинамическая модель вириального разложения энергии Гиббса).

- методом потенциометрического титрования, выявлена антиоксидантная активность водорастворимых производных легких фуллеренов; на основании этих данных были построены диаграммы Пурбе.

Теоретическая и практическая значимость работы: получены концентрационные зависимости электрической проводимости и водородного показателя водных растворов, из данных которых были рассчитаны практические и термодинамические константы диссоциации водорастворимых производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Показано, что исследуемые производные в перспективе могут быть эффективными антиоксидантами с функцией регенерации в определенных частях организма. Результаты проделанной работы могут быть использованы для прогнозирования свойств новых, еще не синтезированных, производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Разработан состав противообледенительного наногеля с добавкой фуллеренола C_{60} , защищенный патентом РФ.

Методология и методы исследования.

Исследования проведены с использованием традиционных методик и оборудования химического и физико-химического анализа. Обработка результатов измерений и расчет параметров термодинамической модели вириального разложения энергии Гиббса VD-AS проводились стандартными методами математического анализа с использованием программ MS Excel и OL Origin.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты синтеза и идентификации водорастворимых производных легких фуллеренов C_{60} и C_{70} .
2. Результаты исследований электрохимических и криометрических свойств полученных производных.
3. Асимметричная термодинамическая модель вириального разложения энергии Гиббса VD-AS.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов подтверждена их воспроизводимостью, согласованностью, применением современных методов физико-химического анализа, использованием стандартных измерительных приборов, соответствием уровню знаний в исследуемой области науки. Основные положения диссертационной работы

докладывались на: IV-V Научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки» (Санкт-Петербург, 2014, 2015), ACNS'201512th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (Санкт-Петербург, 2015), IX Международной конференции «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Усть-Каменогорск, Казахстан, 2015), Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2015), IV Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2016), Научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 188-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, 2016), 13th International Conference "Advanced Carbon NanoStructures"(ACNS'2017) (Санкт-Петербург, 2017), VII Межвузовском конкурсе-конференции научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина (Санкт-Петербург, 2018).

По теме диссертации опубликовано 30 работ, из них 11 в ведущих рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, в научных журналах, рецензируемых в системе Web of Science, также 18 тезисов докладов. Получен 1 патент РФ на изобретение «Противообледенительный наногель».

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, его цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы.

Глава 1. Аналитический обзор.

В главе изложена базовая информация о легких фуллеренах и их некоторых водорастворимых производных, основных методах их синтеза, а также способах исследования.

В главе рассмотрены различные методы исследования антиоксидантной активности, обработки полученных результатов и их интерпретации.

Глава 2. Экспериментальная часть.

Экспериментальная часть включает в себя описание использованных в работе веществ, методов синтеза и идентификации.

В главе описаны методы изучения физико-химических свойств водорастворимых производных легких фуллеренов C_{60} и C_{70} : определение термодинамической константы диссоциации методами потенциометрии и кондуктометрии, эффективности ингибирования кислотной коррозии стали методом вольтамерометрии, исследование понижения температуры замерзания

водных растворов и определение избыточных термодинамических функций методом криометрии, исследование антиоксидантной активности методом редоксиметрии, а так же построение диаграмм Пурбе.

Глава 3. Результаты исследования и их обсуждение.

Идентификация производных фуллеренов трис-малоната фуллерена C_{60}

Нами была проведена работа по синтезу и идентификации следующих водорастворимых производных легких фуллеренов: фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$ и $C_{70}(OH)_{14}$, трис-малоната $C_{60}[=C(COOH)_2]_3$, аддуктов фуллерена C_{60} и C_{70} с аминокислотами: аргинина, гистидина, треонина. Во всех случаях данные физико-химического анализа исследуемых производных хорошо согласовывались друг с другом и соответствовали определенному нами атомно-молекулярному составу.

Исследование концентрационной зависимости электрической проводимости водных растворов производных фуллеренов. Расчет кажущейся степени диссоциации, концентрационных и термодинамической констант диссоциации в воде из кондуктометрических данных

В качестве примера приведем результаты измерений удельной электрической проводимости водных растворов трис-малоната фуллерена C_{60} в зависимости от молярной концентрации. Данные представлены в табл. 1 и на рис.1. Как видно из рисунка, наблюдается монотонный ход зависимости κ (С).

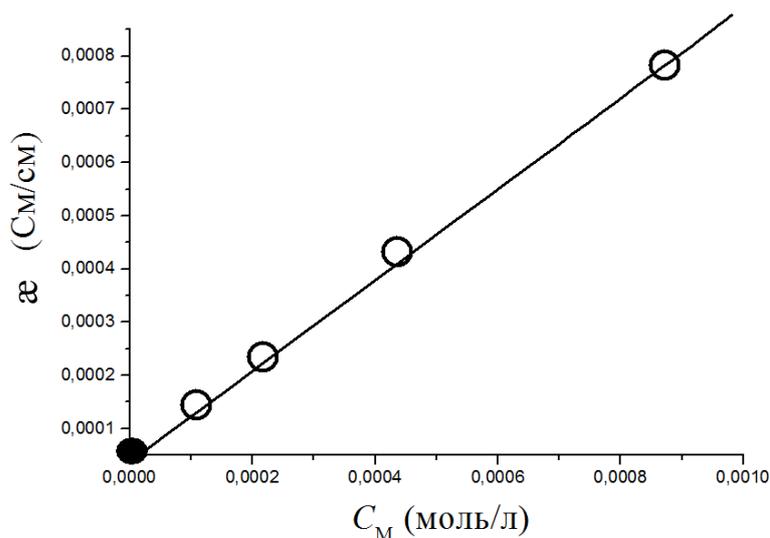


Рисунок 1 – Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации водных растворов трис-малоната фуллерена C_{60}

Таблица 1 – Экспериментальные данные по электрической проводимости водных растворов трис-малоната фуллерена C_{60}

N раствора	C моль/л	$\kappa \cdot 10^4$ См·см ⁻¹	Λ См·см ² /моль	α	$K_C \cdot 10^4$
1	0.125	1.44	1321.41	0.83	4.27
2	0.25	2.35	1075.42	0.67	3.01
3	0.5	4.32	989.8	0.62	4.38
4	1	7.83	897.22	0.56	6.25

Предельное значение молярной электрической проводимости (Λ_0) было получено при линейной экстраполяции зависимости Λ ($C^{1/2}$) в области низких концентраций.

Из данных по молярной электропроводности была рассчитана концентрационная зависимость кажущейся степени диссоциации трис-малоната (рисунок 2):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

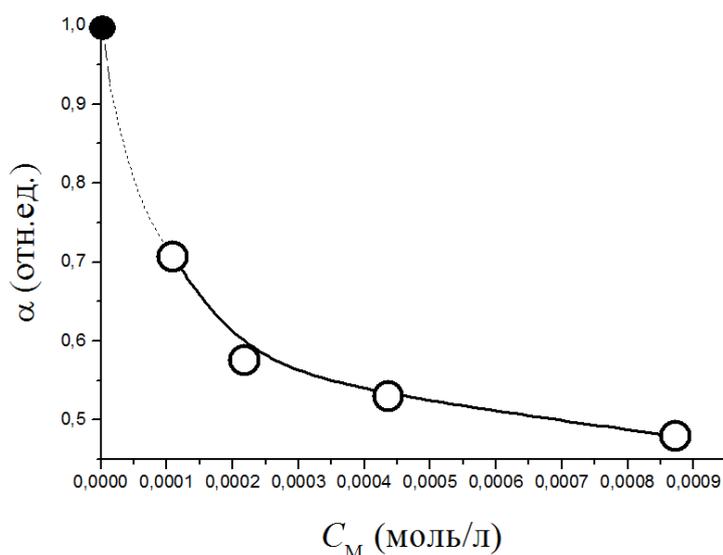


Рисунок 2 –
Концентрационная зависимость кажущейся степени диссоциации трис-малоната фуллерена C_{60} в водном растворе

На рисунке 3 представлен расчет pK_C (отрицательного десятичного логарифма концентрационной константы диссоциации трис-малоната фуллерена $C_{60} - K_C$) от молярной концентрации раствора по уравнению Оствальда из данных по электрической проводимости:

$$K_C = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

$$pK_C = -\lg K_C$$

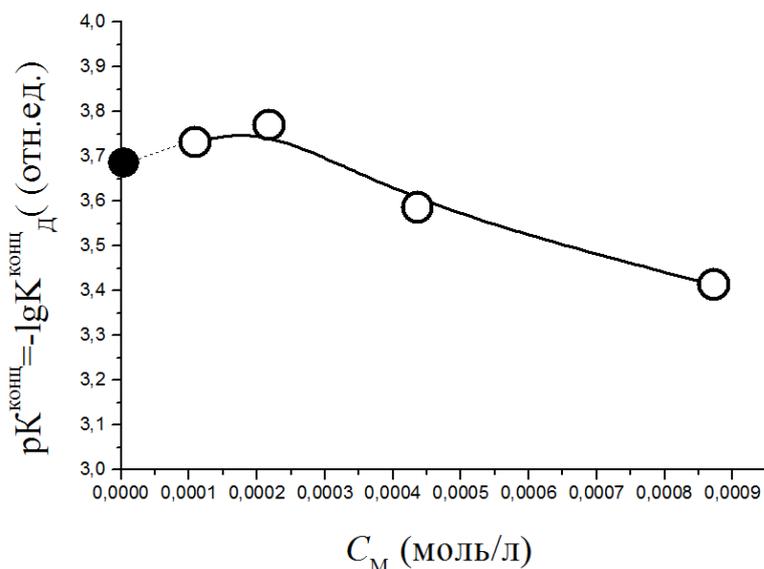


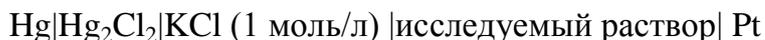
Рисунок 3 –
Концентрационная зависимость отрицательного десятичного логарифма константы диссоциации трис-малоната фуллерена C_{60} в водном растворе

Термодинамическая константа диссоциации трис-малоната фуллерена C_{60} , вычисленная из данных по электрической проводимости представляет собой экстраполяцию на бесконечно разбавленный раствор и составляет $pK_a \approx 3.73$ отн. ед. и, соответственно, $K_a = 1.86 \cdot 10^{-4}$. Аналогичные результаты были получены и для других производных.

Исследование антиоксидантных свойств водных растворов производных фуллеренов методом потенциометрического титрования

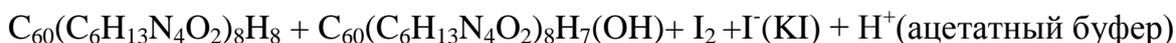
Для исследования антиоксидантных свойств октоаддукта фуллерена C_{60} и *L*-аргинина ($C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$) в качестве окислителей использовались пероксид водорода и иод, растворенный в иодиде калия, а в качестве эталонного антиоксиданта – аскорбиновая кислота.

Собиралась следующая электрохимическая ячейка:



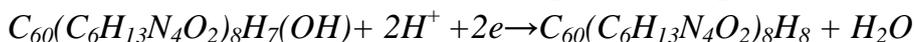
Где исследуемый раствор: $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8 + C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_7(OH) + H_2O_2 + O_2 + H^+$ (ацетатный буфер)

или

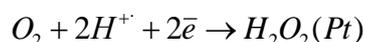


Кривые титрования пероксидом водорода или иодом в иодиде калия октоаддукта фуллерена C_{60} и *L*-аргинина представлены на рисунках 4, 5.

Можно увидеть эквивалентные количества $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$, пероксида водорода или иода, согласно следующим уравнениям реакции:



Верхнее плато $E_1 \approx 0.32 \text{ V}$ на рисунке 4 отвечает электродной полуреакции:



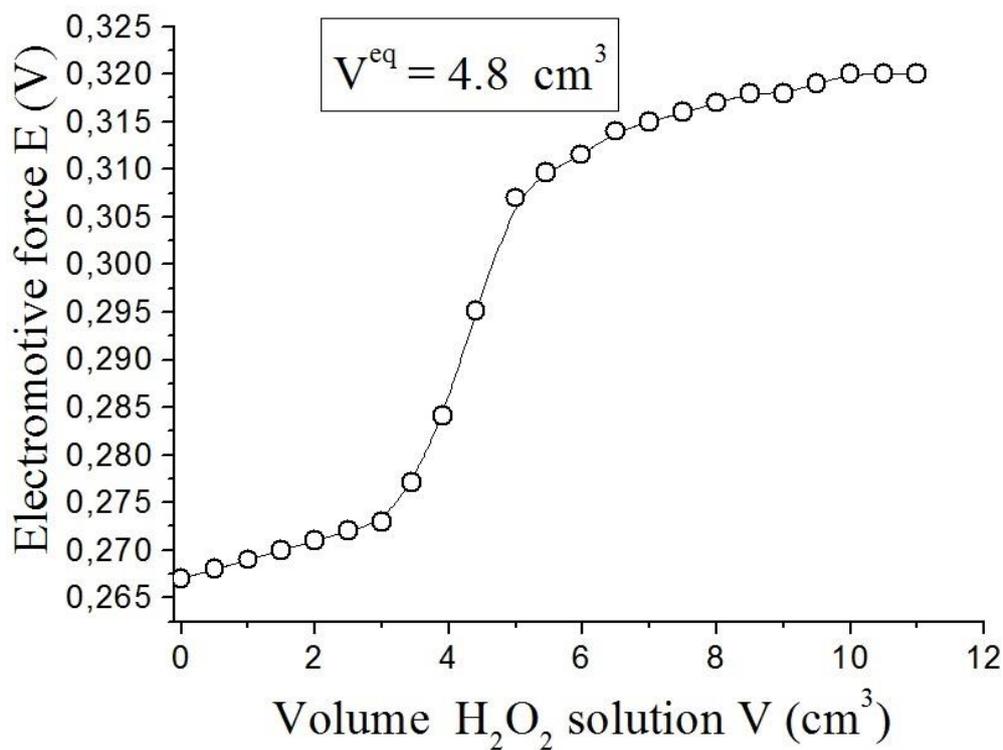


Рисунок 4 – Кривая титрования раствора $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ раствором пероксида водорода

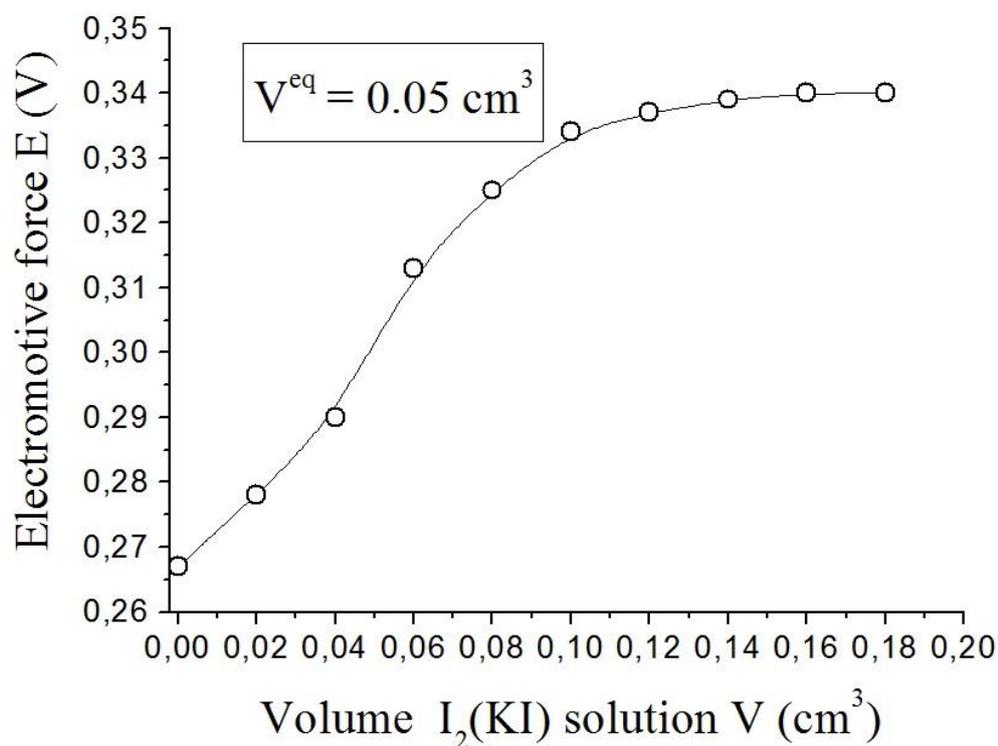
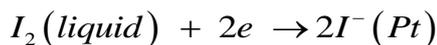
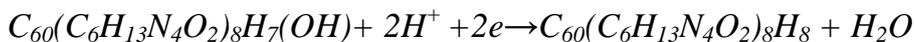


Рисунок 5 – Кривая титрования раствора $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ раствором иода в иодиде калия

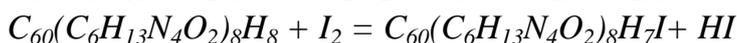
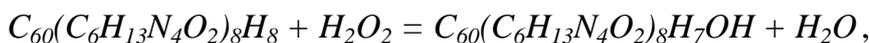
Верхнее плато $E_2 \approx 0.34 \text{ V}$ на рисунке 5 отвечает электродной полуреакции:



Нижнее плато на обеих кривых $E_3 \approx 0.27 \text{ V}$ соответствуют электродной полуреакции:



Полные окислительно-восстановительные реакции в электрохимической ячейке:



Изменения энергий Гиббса реакций окисления $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ пероксидом водорода и иодом равны, соответственно:

$$\Delta G_{1-3} = -9.7 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2-3} = -13.5 \text{ кДж/моль}$$

Тогда, константы равновесия (при нормальных условиях) не настолько велики (как в случае аскорбиновой кислоты):

$$\ln[K_{\text{eq}}] = 3.9 - 5.5 \text{ отн.ед.}, K_{\text{eq-3.1}} = 50, K_{\text{eq-3.2}} = 250 \text{ отн.ед.},$$

Отсюда следует, что и обе реакции более или менее обратимы и можно утверждать, что:

1. Октоаддукт фуллерена C_{60} и L -аргинина ($C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$) является более мягким антиоксидантом по сравнению с аскорбиновой кислотой, по крайней мере, в отношении свободных радикалов, генерируемых пероксидом водорода и иодом;

2. Октоаддукт фуллерена C_{60} и L -аргинина в отличие от аскорбиновой кислоты, способен к обратимому поглощению свободных радикалов, другими словами, молекулы октоаддукта фуллерена C_{60} и L -аргинина способны сорбировать свободные радикалы и затем (после изменения окислительно-восстановительного потенциала - или водородного показателя) способны десорбировать эти свободные радикалы и восстанавливаться. Такой процесс может легко осуществиться при переходе модифицированных производных легких фуллеренов изо рта в желудок, а затем в кишечник.

3. Как следствие, молекулы октоаддукта фуллерена C_{60} и L -аргинина способны увеличивать обратимую абсорбцию-десорбцию некоторых свободных радикалов.

4. Ранее такое поведение водорастворимых производных фуллерена C_{60} было обнаружено для поли-гидроксилированного фуллерена - фуллеренола C_{60-d} , который оказался более сильным и менее обратимым антиоксидантом, чем октоаддукт - $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$.

В качестве примера приведем диаграмму Пурбе (рис.6) для водородно-кислородных форм, основываясь на данных таблицы 2. Пятно на диаграмме символизирует наши экспериментальные условия, кривые: XII+XIII, XIV+XV, XVI+XVII - реакции формирования потенциала электрода в нашем эксперименте,

движущиеся вдоль пятно возникает из-за изменения концентрации окисленных и восстановленных форм в процессе титрования.

Аналогичные результаты исследования антиоксидантных свойств были получены для фуллеренола C_{60} -d.

Таблица 2 – Кислородно-водородные реакции окисления-восстановления (водные растворы, $T = 298$ К).

Реакция (номер поля окисленной формы / номер поля восстановленной формы) в диаграмме Пурбе	Уравнение Нернста	Стандартный электродный потенциал - E^0 (В)
$O: +2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2O(Pt)$ I/II	$E = E^0 + RT / 2F \ln[a_{O_2} a_{H^+}^2 / a_{H_2O}] =$ $= E^0 - 0.059 pH + 0.295 \lg[a_{O_2} / a_{H_2O}]$	2.422
$O_3: + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow O_2 + H_2O(Pt)$ III/IV	$E = E^0 + RT / 2F \ln[a_{O_3} a_{H^+}^2 / a_{H_2O} P_{O_2}] =$ $= E^0 - 0.059 pH + 0.295 \lg[a_{O_3} / a_{H_2O} P_{O_2}]$	2.070
$OH: + \bar{e} \rightarrow OH^-(Pt)$ V/VI	$E = E^0 + RT / F \ln[a_{OH} / a_{OH^-}] =$ $= E^0 + 0.059(14 - pH) + 0.059 \lg a_{OH} =$ $= E^0 + 0.826 - 0.059 pH + 0.059 \lg a_{OH}$	2.020
$H_2O_2: + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O(Pt)$ VII/II	$E = E^0 + RT / 2F \ln[a_{H_2O_2} a_{H^+}^2 / a_{H_2O}^2] =$ $= E^0 - 0.059 pH + 0.0295 \lg[a_{H_2O_2} a_{H^+}^2 / a_{H_2O}^2]$	1.776
$O_3: + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow O_2 + 2OH^-(Pt)$ VIII/IX	$E = E^0 + RT / 2F \ln[a_{O_3} a_{H_2O} / a_{OH^-}^2 P_{O_2}] =$ $= E^0 + 0.059(14 - pH) +$ $+ 0.0295 \lg[a_{O_3} a_{H_2O} / P_{O_2}] =$ $= E^0 + 0.826 - 0.059 pH +$ $0.295 \lg[a_{O_3} / a_{H_2O} P_{O_2}]$	1.240
$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O(Pt)$ X/II	$E = E^0 + RT / 4F \ln[P_{O_2} a_{H^+}^4 / a_{H_2O}^2] =$ $= E^0 - 0.059 pH + 0.01475 \lg[P_{O_2} / a_{H_2O}^2]$	1.229
$O_2(g) + 2H^+(Pt) + 2\bar{e} \rightarrow H_2O_2(g)$ XI/XII	$E = E^0 + RT / 2F \ln[p(O_2) a(H^+)^2 / p(H_2O_2)]$ $= E^0 - 0.059 * pH +$ $0.0295 \lg[p(O_2) / X(H_2O_2) K_{H_2O_2}^H(H_2O_2)]$	0.839
$C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_7(OH) + 2H^+$ $+ 2e \rightarrow C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8 + H_2O$ XIII/XIV	$E = E_o - 0.058 * pH +$ $0.0295 \lg(a_{C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_7(OH)} / a_{C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8} * a_{H_2O})$	0.834

$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2O_2(l)(Pt)$ XV/XVI	$E = E^0 + RT / 2F \ln [P_{O_2} a_{H^+}^2 / a_{H_2O_2}] =$ $= E^0 - 0.059 pH + 0.0295 \lg [P_{O_2} / a_{H_2O_2}]$	0.682
$dehydroascorbic(acid) + 2H^+$ $+ 2\bar{e} \rightarrow ascorbic(acid)$ XVII/XVIII	$E = E^0 - 0.059 * pH +$ $0.0295 \lg (a_{dehydroascorbic(acid)} / a_{ascorbic(acid)})$	0.613
$1/2O_2 + 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-(Pt)$ XIX/VI	$E = E^0 + RT / 2F \ln [P_{O_2}^{1/2} a_{H_2O}^2 / a_{OH^-}^2] =$ $= E^0 + 0.059(14 - pH) + 0.0295 \lg [P_{O_2}^{1/2} a_{H_2O}^2] =$ $= E^0 + 0.826 - 0.059 pH + 0.0295 \lg [P_{O_2}^{1/2} a_{H_2O}^2]$	0.401
$H^+ + \bar{e} \rightarrow 1/2H_2(Pt)$ XX/XXI	$E = E^0 + RT / F \ln [a_{H^+} / P_{H_2}^{1/2}] =$ $= E^0 - 0.059 pH - 0.0295 \lg [P_{H_2}]$	0.000
$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H^- + 2OH^-(Pt)$ XXII/XXIII	$E = E^0 + RT / 2F \ln [a_{H_2O}^2 / a_{H^-} a_{OH^-}^2] =$ $= E^0 + 0.059(14 - pH) + 0.0295 \lg [a_{H_2O}^2 / a_{H^-}] =$ $= E^0 + 0.826 - 0.059 pH + 0.0295 \lg [a_{H_2O}^2 / a_{H^-}]$	-0.828

Где: $K_{H_2O_2}^H, X(H_2O_2)$ - константа Генри и мольная доля H_2O_2 в жидкой фазе, (l) и (g) – жидкие и газообразные фазовые состояния компонента; a_i, P_i - активность и парциальное давление (атм.) i -го компонента.

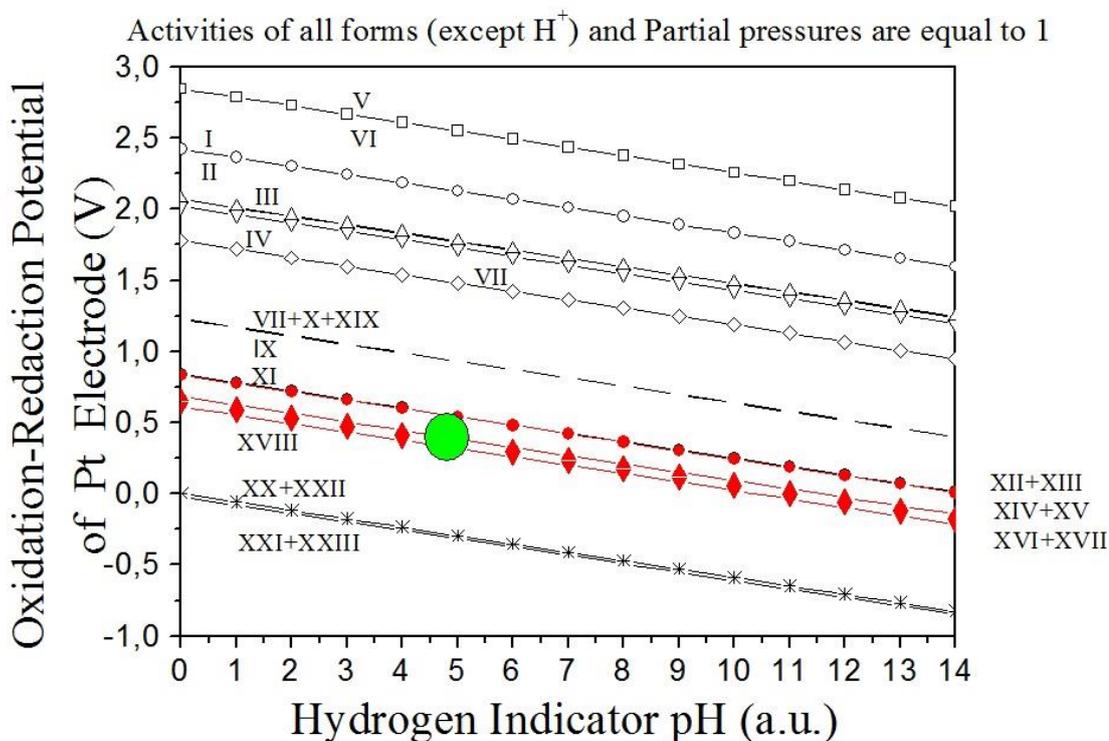


Рисунок 6 – Диаграмма Пурбе для водородно-кислородных форм

Криометрическое исследование водорастворимых производных фуллеренов C_{60} и C_{70}

В качестве примера приведем результаты криометрических исследований в бинарной системе трис-аддукта фуллерена C_{60} и аминокислоты лизина $C_{70}(C_6H_{13}N_2O_2)_3(H)_3$ -вода. Исследования заключались в определении концентрационных зависимостей температур начала кристаллизации льда из водных растворов трис-аддукта (рис. 7).

При расчётах использовалась асимметричная модель распада энергии Гиббса - VD-AS.

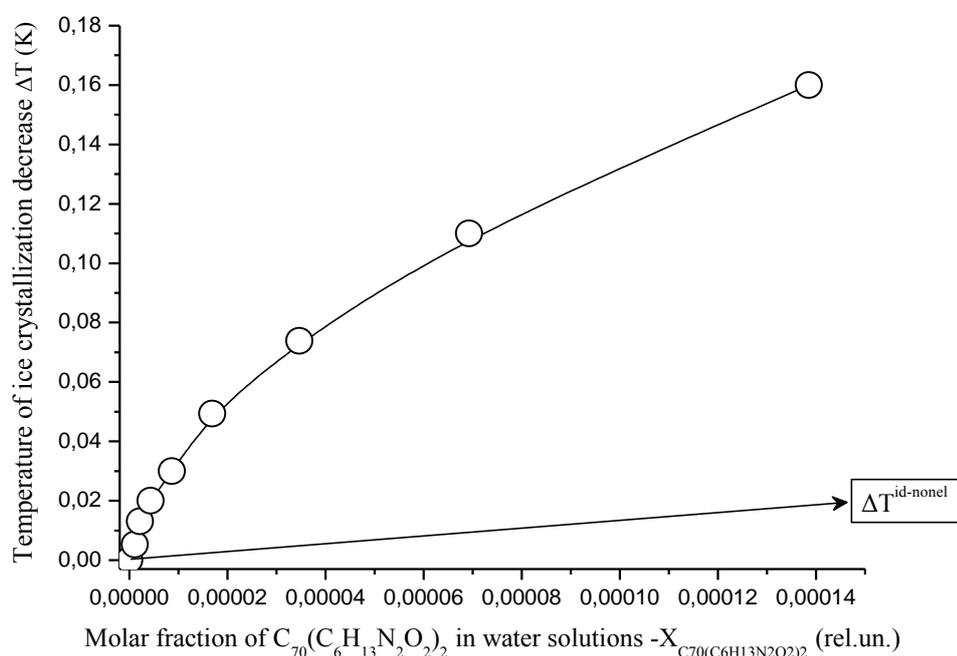


Рисунок 7 – Зависимость температуры кристаллизации льда от мольной доли трис-аддукта фуллерена C_{60} и аминокислоты лизина в системе: $C_{70}(C_6H_{13}N_2O_2)_3 - H_2O$ при 272.99 - 273.15 К. Стрелкой показана функция ΔT для идеального раствора неэлектролита

Из рисунка 7 можно увидеть, что зависимость $\Delta T(x_{\text{nano-cluster}})$ не линейна. Она демонстрирует весьма большие положительные отклонения от идеальности для всех растворов, даже очень разбавленных. Видно, что экспериментальное значение ΔT превышает $\Delta T_{\text{ид}}$ на 1-2 порядка для сопоставимых концентрированных и разбавленных растворов соответственно.

Из этих данных по классическому дифференциальному уравнению Гиббса-Дюгема был произведен расчёт зависимости $d \ln \gamma_{\text{nano-cluster}} / dx_{\text{nano-cluster}}$. Также путем численного интегрирования были рассчитаны зависимости $\ln \gamma_{\text{nano-cluster}}(x_{\text{nano-cluster}})$. В итоге, были получены гигантские положительные отклонения для функций

$\ln\gamma_{\text{nano-cluster}} \approx n(10^0 \div 10^1)$. В результате можно утверждать, что ни одна из существующих на данный момент термодинамических моделей не сможет описать такое нетривиальное поведение термодинамических функций исследуемых производных. Для описания нетривиального термодинамического поведения рассматриваемых водных растворов трис-аддукта фуллерена C_{60} и аминокислоты лизина была разработана полуэмпирическая модель VD-AS (асимметричная модель дискретного разложения). В рамках этой модели была найдена функция (F) для нахождения области диффузионной неустойчивости водных растворов исследуемого трис-аддукта (рис. 8). Аналогичные зависимости были получены и для других водорастворимых производных легких фуллеренов.

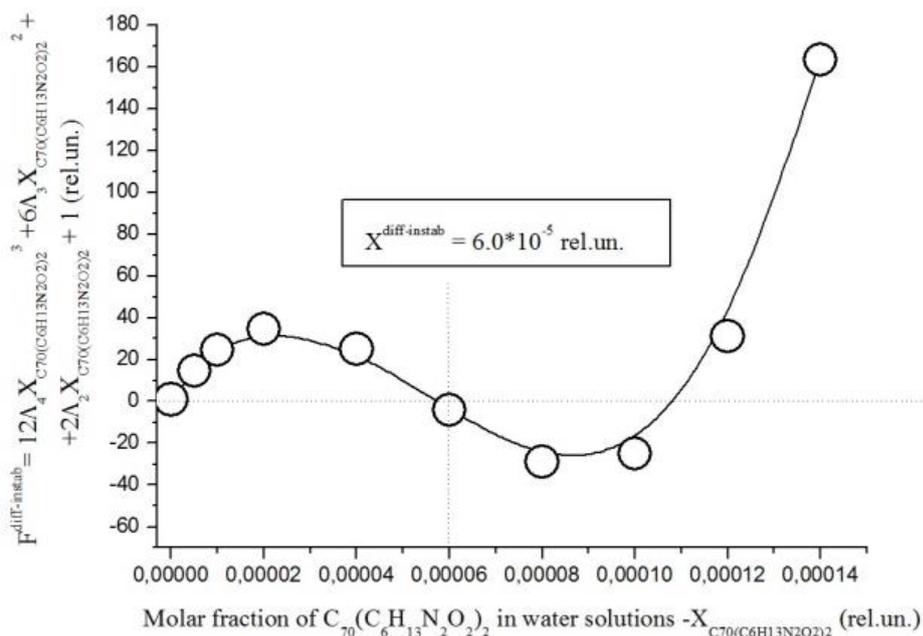


Рисунок 8 – Концентрационная зависимость функции F в бинарной системе $C_{70}(C_6H_{13}N_2O_2)_3 - H_2O$ при 273.15 К

Заключение

1. Синтезированы водорастворимые производные легких фуллеренов C_{60} и C_{70} ;
2. Методами элементного анализа, УФ- и ИК-спектроскопии, а также комплексным термическим анализом доказано строение синтезированных водорастворимых производных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Во всех случаях данные физико-химического анализа исследуемых производных хорошо согласовывались друг с другом и соответствовали определенному нами атомно-молекулярному составу.
3. Методами потенциометрии и кондуктометрии определены степени и константы диссоциации в водных растворах исследуемых производных фуллеренов, данные обоих методов исследования хорошо согласуются;

4. Разработана методика исследования антиоксидантных свойств производных фуллеренов. Из полученных значений видно, что в случае водорастворимых производных фуллерена C_{60} нет химического взаимодействия, а присутствуют слабые ван-дер-Ваальсовы силы, а это значит, что исследуемые производные могут выступать как переносчики свободных радикалов и регенерироваться;
5. Методом вольтамперометрии показано, что при добавлении в раствор серной кислоты трис-малоната фуллерена C_{60} скорость кислотной коррозии уменьшается в 2 раза, а скорость коррозии стальных образцов с модифицированной данным веществом поверхностью уменьшается в том же растворе кислоты в 1.5 раза;
6. Методом криометрии определены коэффициенты активности и активность производных легких фуллеренов C_{60} и C_{70} в водном растворе, рассчитаны избыточные термодинамические функции с применением модели VD-AS.

Список работ из списка ВАК, опубликованных автором по теме диссертации:

Статьи из списка ВАК РФ:

1. *Tyurin, D.P.* Dissociation of fullerene in water solutions and their electric conductivity / D.P. Tyurin, K.N. Semenov, N.A. Charykov, I.A. Cherepkova, V.A. Keskinov // *Rus. J. of Phys. Chem.* – 2015. – V. 89. – N 5. – P. 764-768.
2. *Semenov, K.N.* Synthesis and identification water-soluble tris-malonate of light fullerene – $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ / K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.S. Kritchenkov, I.A. Cherepkova, O.S. Manyakina, D.P. Tyurin, A.A. Shestopalova, V.A. Keskinov, K.V. Ivanova, N.M. Ivanova, D.G. Letenko, V.A. Nikitin, E.L. Fokina, O.V. Rakhimova // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* – 2014. – V. 5. – N 2. – P. 315-319.
3. *Semenov, K.N.* Volume properties of water solutions and refraction at 25°C water-soluble tris-malonate of light fullerene - $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ / K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.S. Kritchenkov, I.A. Cherepkova, O.S. Manyakina, D.P. Tyurin, A.A. Shestopalova, V.A. Keskinov, K.V. Ivanova, N.M. Ivanova, D.G. Letenko, V.A. Nikitin, E.L. Fokina, O.V. Rakhimova // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* – 2014. – V. 5. – N 3. – P. 427-434.
4. *Semenov, K.N.* Poly-thermal solubility and complex thermal analysis of water-soluble tris-malonate of light fullerene - $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ / K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.S. Kritchenkov, I.A. Cherepkova, O.S. Manyakina, D.P. Tyurin, A.A. Shestopalova, V.A. Keskinov, K.V. Ivanova, N.M. Ivanova, D.G. Letenko, V.A. Nikitin, E.L. Fokina, I.A. Pestov, A.O. Netrusov // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* – 2014. – V. 5. – N 3. – P. 435-440.
5. *Semenov, K.N.* Concentration dependence of electric conductivity and pH for aqueous solutions of water soluble light fullerene $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ trismalonate / K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.S. Kritchenkov, I.A. Cherepkova, O.S. Manyakina, D.P.

Tyurin, A.A. Shestopalova, V.A. Keskinov, K.V. Ivanova, N.M. Ivanova, D.G. Letenko, V.A. Nikitin, E.L. Fokina // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2014. – V. 5. – N 5. – P. 709-717.

6. *Semenov, K.N.* Dependence of the dimension of the associates of water-soluble tris-malonate of light fullerene $C_{60}[=C(COOH)_2]_3$ in water solutions at 25°C / K.N. Semenov, N.A. Charykov, A.S. Kritchenkov, I.A. Cherepkova, O.S. Manyakina, D.P. Tyurin, A.A. Shestopalova, V.A. Keskinov, K.V. Ivanova, N.M. Ivanova, D.G. Letenko, V.A. Nikitin, E.L. Fokina, M.S. Gutenev // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2015. – V. 6. – N 2. – P. 294-298.

7. *Matuzenko, M.Yu.* Cryometry and excess functions of fullerenols and tris-malonates of light fullerenes – $C_{60}(OH)_{22-24}$ and $C_{70}[=C(COOH)_2]_3$, aqueous solutions / M.Yu. Matuzenko, D.P. Tyurin, O.S. Manyakina, K.N. Semenov, N.A. Charykov, K.V. Ivanova, V.A. Keskinov // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2015. – V. 6. – N 4. – P. 704-714.

8. *Charykov, N.A.* Cryometry data and excess thermodynamic functions in the binary system: water soluble bis-adduct of light fullerene C_{70} with lysine. Assymmetrical thermodynamic model of virtual Gibbs energy decomposition VD-AS / N.A. Charykov, K.N. Semenov, V.V. Keskinov, P.V. Garamova, D.P. Tyurin, I.V. Semenyuk, V.V. Petrenko, V.V. Kurilenko, M.Yu. Matuzenko, N.A. Kulenova, A.A. Zolotarev, D.G. Letenko // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2017. – V. 8. – N 3. – P. 397-405.

9. *Safyannikov, N.M.* Cryometry data in the binary systems bis-adduct of c_{60} and indispensable aminoacids – lysine, treonine, oxypoline/ N.M. Safyannikov, N.A. Charykov, P.V. Garamova, K.N. Semenov, V.A. Keskinov, I.A. Cherepkova, D.P. Tyurin, V.V. Klepikov, M.Yu. Matuzenko, N.A. Kulenova, A.A. Zolotarev // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2018. – V.9. – N 1. – P. 1-6.

10. *Tyurin, D.P.* Antioxidant properties of fulleranol-d / D.P. Tyurin, F.S. Kolmogorov, I.A. Cherepkova, N.A. Charykov, K.N. Semenov, V.A. Keskinov, N.M. Safyannikov, Yu.V. Pukhareno, D.G. Letenko, T.A. Segeda, Z. Shaimardanov // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2018. – V. 9. – N 6. – P. 798-810.

11. *Тюрин, Д.П.* Антиоксидантные свойства октоаддукта фуллерена C_{60} и L-аргинина ($C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$) / Д.П. Тюрин, С.Ф. Колмогоров, И.А. Черепкова, Н.А. Чарыков, К.Н. Семенов, В.А.Кескинов, Н.М. Сафьянников, Ю.В. Пухаренко, Д.Г. Летенко, Ж.К. Шаймарданов, Б.К.Шаймарданова, Н.А. Куленова // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2019. – № 49(75). – С. 70-78.

Патенты:

12. Чарыков Николай Александрович, Кескинов Виктор Анатольевич, Андреева Вера Александровна, Семенов Константин Николаевич, Тюрин Дмитрий Павлович, Шукалин Никита Дмитриевич. Противообледенительный наногель. (патент РФ) N 2673048. Дата публикации патента: 21.11.2018.

Тезисы докладов конференций:

13. *Tyurin, D.P.* Electro-chemical and corrosion properties of some water soluble derivatives of light fullerenes C_{60} and C_{70} / D.P.Tyurin, K.N.Semenov, N.A.Charykov, I.A.Cherepkova, V.A.Keskinov, G.S.Alexandrova, M.Yu.Matuzenko // V научно-техническая конференция с международным участием. Неделя науки-2015. – СПб. – СПбГТИ(ТУ). – 2015. – Март. – С. 223.
14. *Charykov, N.A.* Synthesis, identification and physical-chemical properties of trismalonates of light fullerenes $C_{60}[=C(COOH)_2]_3$ and $C_{70}[=C(COOH)_2]_3$ / N.A. Charykov, K.N. Semenov, O.S. Manyakina, K.A. Ivanova, V.A. Keskinov, D.G. Letenko, V.A. Nikitin, V.V. Klepikov, I.A. Cherepkova, M.Yu. Matuzenko, D.P. Tyurin, A.A. Shestopalova, K.V. Ivanova // ACNS'201512th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. – Saint-Petersburg. – Russia. – June 29 – July 3 2015. – P 1-02. – P. 62.
15. *Semenov, K.N.* Synthesis, identification and physical-chemical properties of adduct of light fullerene C_{60} and arginine $C_{60}(C_6H_{12}NaN_4O_2)_8H_8$ / K.N. Semenov, N.A. Charykov, K.A. Ivanova, D.G. Letenko, V.A. Nikitin, V.V. Klepikov, I.A. Cherepkova, M.Yu. Matuzenko, D.P. Tyurin, A.A. Shestopalova, O.S. Manyakina, K.V. Ivanova // ACNS'201512th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. – Saint-Petersburg. – Russia. – June 29 – July 3, 2015. – P 6-18. – P. 238.
16. *Тюрин, Д.П.* Влияние водорастворимых производных фуллерена C_{60} и C_{70} на скорость электрохимической коррозии стали / Д.П. Тюрин, Г.С. Александрова, Н.А. Чарыков, И.А. Черепкова // IV Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств». – СПб.: СПбГТИ(ТУ). – 2016. – С. 204.
17. *Тюрин, Д.П.* Electro-chemical and corrosion properties of some water soluble derivatives of light fullerenes C_{60} and C_{70} / Д.П. Тюрин, К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, И.А. Черепкова, В.А. Кескинов, М.Ю. Матузенко, Н.А. Куленова, З.М. Ахметвалиева // Материалы IX Международной конференции «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Том 4. Геология, горное дело, обогащение, металлургия, охрана окружающей среды, нанотехнологии. – Усть-Каменогорск: Филиал РГП «НЦ КИМС РК» «ВНИИЦВЕТМЕТ». – 2015. – С. 429-432.
18. *Tyurin, D.P.* Some water-soluble derivatives of light fullerenes C_{60} and C_{70} / D.P. Tyurin, K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, V.V. Klepikov // Материалы межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области

химии и химических технологий». – РФ. – Апатиты. – 15-17 апреля 2015. – С.1 61-164.

19. *Тюрин, Д.П.* Влияние водорастворимых аддуктов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ с незаменимыми аминокислотами на скорость электрохимической коррозии стали в физиологическом растворе / Д.П. Тюрин, Г.С. Александрова, Н.А. Чарыков, И.А. Черепкова // Материалы научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 188-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2016. – С. 7.

20. *Safyannykov, N.M.* Cryometry data in the binary systems bis-adduct of C₆₀ and indispensable aminoacids – lysine, treonine, oxypoline / N.M. Safyannykov, N.A. Charykov, P.V. Garamova, K.N. Semenov, V.A. Keskinov, I.A. Cherepkova, D.P. Tyurin, V.V. Klepikov, M.Yu. Matuzenko, N.A. Kulenova, A. Nabieva, A.A. Zolotarev // 13th International Conference "Advanced Carbon NanoStructures"(ACNS'2017). – July 3 - 7, 2017. – Saint-Petersburg, Russia.

21. *Tyurin, D.P.* Antioxidant properties of fullereneol – d / D.P. Tyurin, A.V. Andreeva, N.A. Charykov // Сборник статей Международной научно - практической конференции Проблемы развития технического потенциала и направления его повышения. – 15 августа 2018. – Научно-издательский центр «АЭТЕРНА». – Казань. – 2018. – Р. 57-59.

22. *Колмогоров, Ф.С.* Антиоксидантные свойства фуллеренола-d / Ф.С. Колмогоров, Д.П. Тюрин, Н.А. Чарыков // Сборник тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина. – 14 ноября 2018 года. – СПб.: СПбГТИ(ТУ). – 2018. – С. 31.