Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова»
Национального исследовательского центра
«Курчатовский Институт»

На правах рукописи

Суясова Марина Вадимовна

Агрегирование и механизмы самоорганизации фуллеренолов в водных растворах

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Лебедев Василий Тимофеевич

Санкт-Петербург
2017

Содержание

Введение....4
Глава 1. Структура и физико-химические свойства фуллеренов и эндофуллеренов....10
1.1 Строение фуллеренов и фуллеренолов....10
1.2 Методы синтеза фуллеренов и эндометаллофуллеренов....13
1.3 Методы выделения и очистки фуллеренов....17
1.4 Разделение и идентификация фуллеренов и эндометаллофуллеренов....22
1.5 Способы функционализации фуллеренов и эндометаллофуллеренов....25
1.6 Поведение и свойства фуллеренов в растворах....33
1.7 Фуллерены и фуллеренолы в водных системах....39
Глава 2. Объекты и методы исследования....47
2.1 Объекты исследования....47
2.2 Методы исследования....48
2.2.1 УФ-спектроскопия....48
2.2.2 Инфракрасная спектроскопия....52
2.2.3 ЯМР-спектроскопия....55
2.2.4 Капиллярная вискозиметрия....58
2.2.5 Малоугловое рассеяние нейтронов....60
2.2.6 Масс-спектрометрия....65
2.2.7 Высокоэффективная жидкостная хроматография....69
2.2.8 Кондуктометрический метод анализа....71
2.2.9 EXAFS-спектроскопия....73
2.2.10 Атомно-силовая микроскопия....78
2.2.11 Динамическое рассеяние света....80
Глава 3. Агрегирование и механизмы самоорганизации фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$ в растворах 82
3.1. Синтез и характеризация фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$....82
3.2 Нейтронное рассеяние на растворах $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$....84
3.3 Рассеяние синхротронного излучения в разбавленных растворах $C_{70}(OH)_{30}$....91
3.4 Динамическое рассеяние света в водных растворах фуллеренола $C_{70}(OH)_{30}$....94
Глава 4. Структурирование растворов эндофуллеренов и эндофуллеренолов гадолиния....96
4.1 Анализ молекулярной самоорганизации в растворах высших пустых и эндофуллеренов гадолиния....97
4.1.1 Синтез и характеризация фуллеренов C_{84} и эндофуллеренов $Gd@C_{82}$....97
4.1.2 Малоугловое рассеяние нейтронов в растворах ЭМФ....100
4.2 Кластеризация эндофуллеренолов гадолиния в водных растворах....102
4.2.1 Синтез и характеризация фуллеренолов гадолиния....102
4.2.2 Нейтронное рассеяние в растворах фуллеренолов....105

4.2.4 Кластеризация фуллеренолов в водных растворах по данным синхротронного рассеяния 108
4.3 Самоорганизация в растворах фуллеренолов при изменении внешних параметров 112
4.3.1 Агрегирование в растворах фуллеренолов с варьируемым составом и pH среды 112
4.3.2 Кластеризация в растворах фуллеренолов при взаимном влиянии температуры и изменения pH среды по данным нейтронного рассеяния 120
4.4 ЯМР эксперименты на растворах эндофуллеренолов гадолиния 123
Глава 5. Агрегирование и самоорганизация эндоэдральных фуллеренолов редкоземельных элементов в растворах. 125
5.1 Синтез и характеризация эндоэдральных фуллеренолов редкоземельных элементов 127
5.2 Атомно-силовая микроскопия эндоэдральных фуллеренолов 129
5.3 Агрегация фуллеренолов в водных растворах по данным малоуглового рассеяния нейтронов 132
Заключение 140
Приложение А. 160
Приложение Б 161
Приложение В 162
Приложение Г 163
Приложение Д 164
Приложение Е 165
Приложение И 167
Приложение К 168
Приложение Л 169
Приложение М 170
Приложение Н. 171
Приложение П. 173
Приложение Р 174

Введение

Фуллерены, как новая аллотропная форма углерода, известны с 1985 года, начиная с открытия молекулы C_{60} [1], предсказанной теоретически [2].Почти одновременно с этим были впервые получены в индикаторных количествах эндоэдральные комплексы $La@C_{60}$ – в виде углеродного каркаса, заключающего атом металла [3]. Для группы редкоземельных элементов неизвестные в природе эндометаллофуллерены (ЭМФ) были синтезированы за прошедшие три десятилетия. С 1993 года в НИЦ «Курчатовский институт» для фуллеренов и ЭМФ решаются задачи синтеза, физико-химических исследований, анализа механических [4,5], сорбционных [6], эмиссионных [7] свойств, растворимости и самоорганизации в растворах [8]. Значительные успехи в области органической химии фуллеренов [9], синтеза и изучения свойств водородсодержащих углеродных структур [10,11] достигнуты в Институте Проблем Химической Физики РАН.

К настоящему времени изученное семейство фуллеренов (C_{60}, C_{70} и высшие гомологи) характеризуется множеством структурных изомеров с различными перегруппировками пяти- и шестичленных циклов (например, 12 и 20 в фуллерене C_{60}). Пространство внутри таких молекул (изомеров) достаточно для размещения от одного до трех атомов и небольших молекул, что и позволяет синтезировать ЭМФ с общей формулой $M_m@C_n$[12]. Обладая эндоэдральным строением, данные структуры имеют особое значение для физики и химии конденсированного состояния, технических и биомедицинских применений, например, в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной и компьютерной томографии.

Такого рода приложения невозможны без фундаментального понимания поведения ЭМФ в различных средах, в первую очередь, в растворах. Изучение кинетики растворения ЭМФ, механизмов взаимодействий и самоорганизации ЭМФ в жидкой фазе являются весьма актуальным, что и определило выбор темы и направлений исследований. Здесь следует подчеркнуть, что освоение данной научной тематики с самого начала было сопряжено с решением проблем синтеза ЭМФ.

Как правило, ЭМФ получают при электродуговом испарении графитовых электродов, содержащих соединение металла. Однако выходы эндофуллеренов на два порядка ниже, чем аналогичные показатели для синтеза C_{60}, C_{70} и других фуллеренов, а получение ЭМФ даже в лабораторных количествах ограничено, что затрудняет их анализ физико-химическими методами.

По этой причине до настоящего времени область физических явлений, связанных с термодинамикой и кинетикой растворения ЭМФ, анализом закономерностей взаимодействий и упорядочения ЭМФ в растворах, оставалась слабо изученной в сравнении с уровнем исследований C_{60}. При этом даже для распространенного фуллерена C_{60} природа растворимости

остается не до конца выясненной. Достаточно упомянуть, эффект аномальной температурной зависимости растворимости C_{60} в органических жидкостях, что связывают с образованием сольватов и кластерных структур фуллерена [13]. Проблемам растворимости фуллеренов в различных средах, в т.ч. в высокомолекулярных карбоновых кислотах, посвящены, например, работы [14-16] и [17]. В последние годы отработаны способы получения и характеризации водорастворимых производных пустых фуллеренов, их полимерных комплексов [18-20] и фуллеренсодержащих полимеров [21].

Для высших фуллеренов и ЭМФ подобные исследования только начинаются. Этим обусловлена актуальность и новизна темы, определившей содержание диссертации, включая: задачи синтеза и функционализации фуллеренов и ЭМФ редкоземельных элементов путем присоединения гидроксильных групп к углеродным каркасам с образованием фуллеренолов; анализ структурирования их водных растворов при вариации состава и концентрации молекул, pH-фактора и температуры среды, наличии конкуренции гидрофобных взаимодействий и водородных связей между ЭМФ, неоднородности распределения гидроксильных групп на поверхности фуллеренолов, действии электрических и магнитных дипольных сил между фуллеренолами [22], влиянии ионной силы раствора на степень ионизации фуллеренолов и потенциалы их электростатического взаимодействия.

Для понимания явлений самоорганизации фуллеренолов в растворах потребовались развернутые исследования с помощью рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в сочетании с ЯМР и гидродинамическими подходами (вискозиметрии, кондуктометрии) и аттестацией образцов по составу химическими методами. Изложенное раскрывает актуальность темы, фундаментальные и прикладные аспекты работы, мотивацию цели и задач.

Цель работы: изучение механизмов самоорганизации и устойчивости форм упорядочения металлоуглеродных эндоэдральных комплексов с 4f-элементами их водорастворимых производных в растворах, исследование надмолекулярных структур комплексов в зависимости от атомного номера, размера и электронных свойств инкапсулируемого атома в условиях изменении концентрации, pH среды и температуры в сравнении с явлениями упорядочения пустых фуллеренолов в аналогичных условиях.

Задачи исследования:

1. Синтез, химическая модификация, физико-химическая характеризация, расшифровка строения полученных эндофуллеренов 4f-элементов и их гидрокси-производных, включая определение координации металла внутри углеродного кейджа и анализ количества присоединенных гидроксильных групп;

2. Получение, физико-химическая аттестация, гидроксилирование пустых фуллеренов C_{60}, C_{70} для приготовления водорастворимых форм – фуллеренолов, определение степени

гидроксилирования углеродных кейджей.

3. Экспериментальное изучение агрегации гидрокси-производных пустых фуллеренов C_{60} и C_{70} в водных растворах с помощью рассеяния нейтронов, синхротронного излучения, динамического рассеяния света в зависимости от концентрации углеродной компоненты, фактора pH в сравнении с явлениями кластеризации C_{60} в органических растворителях.

4. Комплексное исследование методами нейтронного и синхротронного рассеяния - явлений многоуровневой самоорганизации эндоэдральных фуллеренов гадолиния и их производных в растворах, определение влияния состава, температуры, pH среды на процессы агрегации, выявление структурных различий между водными растворами эндофуллеренолов и органическими системами, содержащими $Gd@C_{82}$ и C_{84}.

5. Атомно-силовая микроскопия для сильно разбавленных систем эндоэдральных фуллеренолов редкоземельных элементов, осажденных на подложки из водных растворов, определение размеров молекулярных агрегатов в плоскости подложки и профилей по высоте.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Для фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ в водных средах, в диапазоне концентраций от сильно разбавленных до концентрированных систем (0.05-22 % масс.), на пространственных масштабах до 100 нм характерна трехуровневая организация, когда фуллеренолы образуют малые группы (радиус корреляции ~ 1 нм), связанные в промежуточные агрегаты (радиус ~ 3-5 нм), интегрированные в структуры размером ~30 нм.

2. По мере увеличения содержания $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ в растворах, на первичном уровне размер групп фуллеренолов и числа агрегации меняются незначительно, однако степень интеграции на втором и третьем уровнях растет на порядок, и в концентрированных системах устанавливается координация (ближний порядок) в расположении групп внутри агрегатов и соответственно агрегатов внутри крупных структур третьего уровня.

3. В ароматическом растворителе эндофуллерены $Gd@C_{82}$образуют молекулярный раствор, в котором за счет межмолекулярных взаимодействий формируются молекулярные пары, распределенные на среднем (характерном) расстоянии $R_{int} \approx 6.0$ нм. Напротив, гидрокси-производные $Gd@C_n(OH)_{38–40}$ в водных растворах образуют глобулярные суперструктуры фрактального типа, стабильные при варьировании концентрации, температуры (20 и 37 ^oC), pH-фактора.

4. Водные растворы парамагнитных эндофуллеренолов редкоземельных элементов$M@C_{2n}(OH)_{38–40}$ обладают тремя уровнями структурной организации, наблюдаемой при различных концентрациях (от разбавленных до умерено концентрированных систем), величинах pH-фактора для кислой и нейтральной среды, когда степень молекулярной интеграции достигает ~ 10^4 на масштабах до ~ 50 нм, оставаясь стабильной в диапазоне

температур 20-50°С, что важно в перспективе применений этих веществ в качестве основы контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии.

5. Для ряда редкоземельных элементов в составе фуллеренолов, формирование гидродинамических свойств, характер структурирования в водных средах связаны с атомарными свойствами инкапсулированных элементов, эффектами «лантаноидного сжатия» атомов и их электроотрицательностью, что в совокупности влияет на гидрофобные взаимодействия фуллеренолов за счет неравномерности расположения гидроксильных групп на их поверхностях.

Научная новизна работы.

Полученные результаты являются оригинальными и обладают признаками новизны. Если по структуре водных растворов гидрокси-производных C_{60} были известны отдельные исследования, то фуллеренолы C_{70} удалось получить впервые, а затем исследовать их упорядочение в водных средах с помощью рассеяния нейтронов и синхротронного излучения. Впервые получена гамма эндофуллеренов и эндофуллеренолов с редкоземельными элементами, которые не изучались систематически до настоящего времени. Литературные данные по ним были отрывочными, либо полностью отсутствовали. Выполненная на новых объектах работа опирается на комплексный подход с привлечением методов анализа строения, химического состава, межмолекулярных взаимодействий, самоорганизации углеродных и металлоуглеродных объектов в растворах, преимущественно водных. В них впервые обнаружены многоуровневые надмолекулярные структуры, расшифрованные в нейтронных и синхротронных экспериментах, охарактеризованные в зависимости от концентрации и типов фуллеренолов, наличия различных инкапсулированных атомов, температуры, pH-фактора среды. Конкретно получены следующие новые результаты:

1) Впервые сделан сравнительный анализ упорядочения водных растворов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ по данным синхротронного и нейтронного рассеяния, динамического рассеяния света, найдены неизвестные ранее параметры надмолекулярных структур (размеры, числа агрегации) в зависимости от химического строения молекул, их содержания в растворах.

2) Спектры корреляций позволили восстановить развернутую картину, демонстрирующую общий характер и особенности самоорганизации в ансамблях фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ в водных средах. В итоге показано, что молекулы пустых фуллеренолов локально упорядочены, в первую очередь, в пределах ближайшей координационной сферы и образуют малые группы, которые, в свою очередь, создают цепные, разветвленные и глобулярные агрегаты на масштабах в десятки раз выше диаметра фуллеренола.

3) Для структур, синтезированных с атомами гадолиния, их водорастворимых производных - фуллеренолов доказано эндоэдральное строение. Установлено несимметричное

расположение атома гадолиния, определены расстояния между ним и ближайшими углеродными атомами в трех координационных сферах, найдены соответствующие числа координации.

4. Эндофуллерены гадолиния, полученные методом электродугового синтеза и экстракции, с последующим выделением и хроматографическиой сепарацией до высокой степени чистоты (99 %), а также высшие фуллерены C_{84} охарактеризованы методами хроматографии и масс-спектрометрии и впервые исследованы методом малоуглового нейтронного рассеяния в органическом растворителе - орто-ксилоле. Установлено, что эндометаллофуллерены образуют молекулярный раствор, в котором за счет их взамодействий образуются молекулярные пары.

5. Для ряда редкоземельных элементов (атомные числа Z = 59-69, от празеодима до тулия) получены эндофуллерены, впервые синтезированы и охарактеризованы их гидрокси-производные. Для них найдены неизвестные ранее закономерности упорядочения в водных средах, когда первичные процессы асоциации молекул в малые группы усиливаются с ростом атомного номера инкапсулированного элемента, при «лантаноидным сжатии» атома и увеличении его электроотрицательности. Методами рассеяния нейтронов, синхротронного излучения, атомно-силовой микроскопии, вискозиметрии и кондуктометрии выявлено влияние pH-фактора на характер структурирования и параметры надмолекулярных структур эндофуллеренолов редкоземельных элементов в водных средах. Впервые показано, каким образом иерархия структурных уровней придает фрактальный характер упорядочению эндофуллеренолов.

Практическая значимость работы.

По содержанию, объему и новизне результатов работа представляет собой заметный вклад в научную базу для внедрений ЭМФ в биомедицину и фармацевтику, технологии полимерных, мембранных, адсорбционных материалов. Результаты по надмолекулярной организации фуллеренолов в водных средах кроме фундаментальной ценности имеют непосредственное значение для разработок диагностических и терапевтических препаратов с гарантией использования без рисков необратимой агрегации (седиментации), потери функциональных свойств (годности). Социально-экономическая значимость результатов связана с тем, что эндофуллеренолы гадолиния - потенциальная основа новых МРТ-агентов. Их внедрение позволит на порядок увеличить контрастирующую способность при одновременном снижении рисков интоксикации (передозировки) в медицинской диагностике. Наряду с этим, металлофуллеренолы представляют практический интерес для создания новых эффективных препаратов для фотодинамической и нейтрон-захватной терапии.

Личный вклад автора заключался непосредственно в синтезе исследуемых объектов, их

модификации, физико-химической аттестации образцов, проведении экспериментов, обработке результатов, интерпретации, оформлении, представлении в виде докладов и публикаций. Автор непосредственно выполнял эксперименты по рассеянию нейтронов в ПИЯФ и ЛНФ ОИЯИ (Дубна), динамическому рассеянию света, вискозиметрии и спектрофотометрии, работал в тесной кооперации с группой EXAFS на синхротронном источнике Курчатовского института, разрабатывал структурные модели изучаемых систем, выполнял фурье-анализ данных нейтронного рассеяния и необходимые расчеты. Публикации на 90% написаны и подготовлены к печати лично автором.

Достоверность результатов подтверждена воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных независимыми методами.

Результаты прошли апробацию и представлены на 14 российских и международных научных конференциях. По материалам диссертации опубликована 21 работа, в том числе статей в журналах из перечня ВАК - 4, препринтов и сообщений ПИЯФ – 3.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, 13 приложений, заключения и списка цитируемой литературы (246 наименований), изложена на 174 страницах, включает 95 рисунков и 3 таблицы.

Глава 1. Структура и физико-химические свойства фуллеренов и эндофуллеренов

1.1 Строение фуллеренов и фуллеренолов

Начиная с открытия новой аллотропной формы углерода - ароматических молекул фуллеренов (1985) исследования замкнутых каркасных структур развиваются в направлениях изучения высших гомологов, пространственных изомеров, экзоэдральных и эндоэдральных комплексов. Наиболее распространенный сферически симметричный фуллерен C_{60} имеет симметрию I_h и является усечённым икосаэдром с двадцатью шести- и двенадцатью пятиугольными гранями (рис.1 (а)). Следующие по стабильности - молекулы C_{70} (рис. 1 (б)), C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}, C_{84} и др.

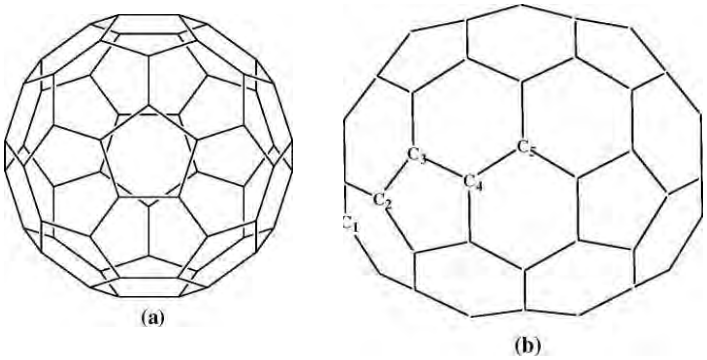


Рисунок 1 – Структура C_{60} (I_h,) и C_{70} (D_{5h})[23].

Фуллерены обладают структурными изомерами, различающимися перегруппировками пяти- и шестичленных колец. Степень стабильности таких форм, учитывая возникающие в них стерические напряжения, подчиняется правилу изолированных пятиугольников (isolated-pentagon rule, IPR). Наиболее стабильны фуллерены, в которых все пятиугольники окружены пятью шестиугольниками. При соблюдении правила IPR минимизируется количество оборванных связей, исключается пространственная деформация фуллеренов [24], молекула становится симметричной и стабильной. Самыми стабильными фуллеренами являются C_{60} и C_{70}. Сделать устойчивой структуру нестабильных в обычных условиях фуллеренов, таких, как C_{68} и C_{66}, помогает перенос заряда от инкапсулированных атомов к углеродному каркасу Количество удовлетворяющих правилу IPR изомеров варьируется у разных фуллеренов: пять для C_{78}, семь для C_{80}, девять для C_{82} и 24 для C_{84}.

Работы по выделению изомеров эндоэдральных молекул стали более целенаправленными после публикации атласа фуллеренов [24], в котором введена классификация изомеров на основе свойств симметрии молекул фуллеренов, определяющих их поведение в условиях спектроскопических, ЯМР - или ЭПР - исследований.

Вместе с классификацией, использующей свойства симметрии молекул, широко применяют хроматографическую классификацию [25], по которой изомерам присваиваются номера I, II, III, … согласно последовательности появления пиков на хроматограмме.

Для эндоэдральных соединений, включающих атомы металла (ЭМФ), также применимо правило изолированных пятиугольников, но перенос электронной плотности от атома металла на углеродный каркас может изменить стабильность молекулы эндофуллерена, её электронные и магнитные свойства [26]. Исследования ЭМФ лантана методом электронного парамагнитного резонанса, показали, что формально их структура может быть представлена как $[Me^{2+}(\text{фуллерен})^{2-}]$ или $[Me^{3+}(\text{фуллерен})^{3-}]$, при этом молекула в целом остаётся нейтральной.

Положение атома металла существенным образом сказывается на физических и химических свойствах молекулы. Например, при смещении атома металла к одной из стенок молекула приобретает постоянный дипольный момент [27,28]. Подтверждением этому стали многочисленные теоретические и экспериментальные исследования. Метод максимума энтропии в совокупности с рентгеновским дифракционным анализом (MEM / метод Ритвельда) синхротронных данных позволил детально исследовать структуру эндофуллеренов $Y@C_{82}$, $La@C_{82}$, и $Sc@C_{82}$ [29-32]. При этом было установлено, что атом металла расположен на позиции по оси C_2, примыкающей к гексагональному кольцу C_{82} в согласии с теоретическими расчётами [33]. В противовес этим исследованиям, группой авторов [34,35] для эндоэдральных металлофуллеренов $Eu@C_{82}$ и $Gd@C_{82}$ было обнаружено аномальное расположение атома металла на оси C_2, прилегающего к C-C двойной связи на противоположной стороне молекулы фуллерена C2v-C_{82}.

На рисунке 2 представлена карта распределения электронной плотности для эндофуллерена $Y@C_{82}$, которая наглядно подтверждает эндоэдральное строение исследуемой молекулы. Область высокой плотности внутри клетки C_{82} соответствует атому иттрия. Другим отличительным признаком эндофуллерена $Y@C_{82}$ в сравнении пустым фуллереном C_{82}. является наличие локальных максимумов электронной плотности на углеродном каркасе. На рисунке также видно, что атом иттрия находится не в центре клетки C_{82}, а вблизи стенки углеродного каркаса, как это было предсказано ранее в теоретических работах [36,37]. Не сферичное распределение электронной плотности свидетельствует о переносе заряда между ионом Y^{3+} и углеродным каркасом C_{82}^{-}.

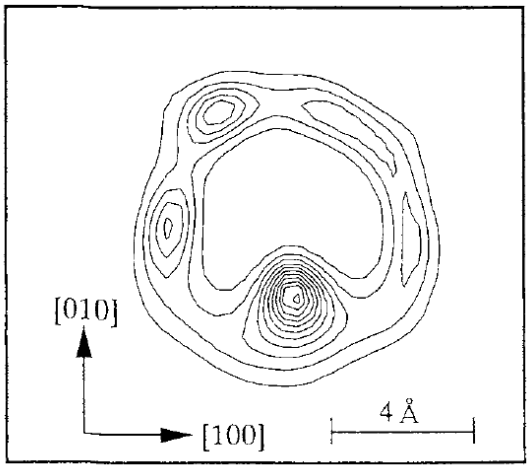


Рисунок 2 - Распределение электронной плотности $Y@C_{82}$(MEM).

Рентгеновское исследование позволило установить порядок в кристалле $Y@C_{82}$: молекулы выровнены вдоль кристаллографической плоскости [001], что указывает на сильные диполь-дипольных взаимодействия и перенос заряда в эндофуллерене. Несимметричное положение и тип атома металла, его зарядовое состояние влияют не только на характер упорядочения, но и на физико-химические свойства эндоэдральных фуллеренов. В ещё большей степени это относиться к структурам, включающим группы атомов металла. К настоящему моменту синтезированы моно-, ди- и три-металлофуллерены [38-40]. Известны также различные соединения, в которых фуллерен соединён с атомом металла в экзо-положении [41].

Несмотря на наличии у молекул ЭМФ электрических дипольных моментов, эти соединения являются слабо полярными и растворимы лишь в органических средах. На этом основаны способы их экстракции из фуллеренсодержащей сажи. Однако для применений ЭМФ, прежде всего биомедицинских, требуется их перевод в водорастворимую форму. Водорастворимые производные фуллеренов получают посредством присоединения функциональных групп к углеродному каркасу: -OH, -COOH, $-NO_2$ и др. Особо следует выделить гидрокси-производные фуллеренов – фуллеренолы. Структура фуллеренола показана на рисунке 3. На поверхности углеродного каркаса может быть от 1 до 48 и более гидроксильных групп, что существенно влияет на растворимость фуллеренола в воде и его физико-химические свойства.

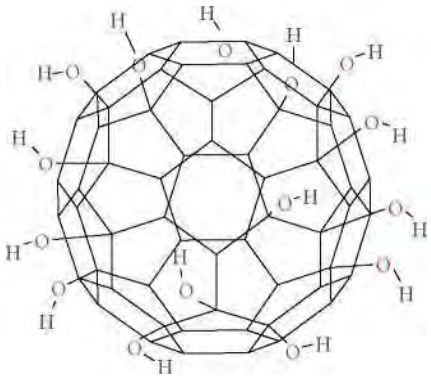


Рисунок 3 – Структура гидрокси-производной фуллерена (фуллеренола)

Благодаря гидрофильным свойствам и способности связывать свободные радикалы фуллеренолы способны создать альтернативу используемым препаратам в области химиотерапии, лечения нейродегенеративных заболеваний, радиологии [42,43].

Вместе с тем, для описанных объектов изучение строения, физико-химических свойств, и в частности, поведения в растворах осложняется трудностями их синтеза и малыми количествами получаемых соединений. Разработанные к настоящему времен методы синтеза ЭМФ изложены в следующем разделе.

1.2 Методы синтеза фуллеренов и эндометаллофуллеренов

Известны две основные группы методов получения эндоэдральных соединений фуллеренов. Первая - характеризуется созданием условий, при которых углеродная оболочка заполняется атомами или молекулами в процессе синтеза (лазерное распыление, электродуговое испарение графита). Вторая - использует внедрение атомов (молекул) внутрь уже синтезированных молекул фуллерен (газовый метод, метод ионной имплантации, молекулярной хирургии, ядерные реакции и др.).

Метод лазерного распыления использован впервые в 1985 году для получения ЭМФ и пустых фуллеренов [44,45]. Мишень из графита низкой плотности, пропитанного водным раствором соли $LaCl_3$, повергали воздействию импульсов сфокусированного лазерного излучения (532 нм) длительностью 5 нс и энергией 30-40 мДж. Углеродный пар, содержащий примесь паров лантана, с потоком гелия поступал в камеру масс-спектрометра. Авторы работы наряду с C_{60} и C_{70} обнаружили в масс-спектре эндофуллерены $La@C_{60}$ и $La_2@C_{60}$.

Газовый метод основан на способности фуллеренов - поглощать атомы (молекулы) при длительном нагревании в газе при повышенном давлении [46]. В таких условиях между пустыми и эндоэдральными фуллеренами устанавливается термодинамическое равновесие, но содержание последних не превышает десятой доли процента. Оптимальные условия процесса, зависящие от сорта газа, находятся в интервале температур 600-1000°С при давлении газа в

несколько тысяч атмосфер. Данным методом синтезированы в следовых количествах эндоэдральные молекулы с атомами инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и простейшими молекулами CO, CN.

Для получения эндоэдральных соединений, содержащих атомы элементов с высокой химической активностью, применяют ионную имплантацию [47,48]. Пустые фуллерены бомбардируют ионами, которые попадают внутрь углеродных каркасов. Так, авторами [48] получено эндоэдральные соединения $N@C_{60}$, в котором чрезвычайно высокая активность атомарного азота оказалась практически полностью подавленной, несмотря на наличие неспаренных валентных электронов. Плёнку фуллерена C_{60} на подложке бомбардировали ионами азота. Полученный продукт растворяли в толуоле. В растворимой фракции методом ЭПР обнаружили фуллерен C_{60} с примесью $N@C_{60}$. Его выход составляет не более 1 молекулы $N@C_{60}$ на 104 молекул C_{60}, еще меньше для $N@C_{70}$, а концентрация таких эндофуллеренов в растворах (сероуглерод, толуол) не превышала 10^{-7} моль/л.

В другом варианте ионной имплантации [49,50] монослой фуллерена на стеклянной (металлической) подложке бомбардировали пучком ионов, энергия которых была достаточна для проникновения иона внутрь углеродной клетки без её разрушения. Авторам [51] удалось имплантировать ионы цезия в C_{60} и C_{70}, облучая пучком Cs^+ слои фуллерена на подложке из золота.

К сожалению, ионная имплантация мало применима для получения макроколичеств эндофуллеренов, но эффективна для изучения энергетического барьера прохождения иона сквозь углеродный каркас и оценки энергий связи углерод-углерод в фуллеренах.

Для внедрения молекулярного водорода, аммиака, воды, азота, гелия и других молекул в фуллерены разработан и применен химический метод «молекулярной хирургии» [52-54]. В реакции гидроаминирования фуллерена C_{60} ароматическими гидразинами в углеродной оболочке создают отверстие площадью, которую занимали из 12-20 и более атомов. В него при высоком давлении введят различные атомы и молекулы. Однако и этот метод не отличается высокими выходами эндофуллеренов.

Для получения ЭМФ радиоактивных элементов широко используют подходы химии «горячих атомов». При этом ядро элемента, поглотившего тепловой нейтрон с излучением γ-кванта, приобретает энергию отдачи, достаточную для проникновения в углеродный кейдж. Впервые использование энергии отдачи было предложено в 1995 году T. Braun и H. Rausch [55]. Впоследствии авторы [56-58] исследовали соединения типа Ar C_{60}, полученные под действием давления на твердый образец C_{60} в присутствии Ar, Kr, Xe. После облучения образцов нейтронами в реакторе авторы обнаружили образование эндофуллеренов с радионуклидами $RN@C_{60}$ (RN = ^{125g}Xe, ^{133g}Xe, ^{41}Ar и ^{85m}Kr).

Имплантация радиоактивных атомов в C_{60} подтверждена экспериментами и расчетами для $^{7}Be@C_{60}$ [59-61]. Чтобы внедрить атомы отдачи ^{7}Be в C_{60} при реакции $^{12}C(\gamma,\alpha n)^{7}Be$, образец C_{60} подвергали действию тормозного излучения с энергией $E_{макс.}$ = 50 МэВ, генерируемого в Pt-мишени электронным пучком (300 МэВ) на линейном ускорителе LINAC. После растворения облученного фуллерена в CS_2 авторы обнаружили присутствие эндоэдрального комплекса $^{7}Be@C_{60}$ по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Стоит отметить, что в приведенных работах не было отмечено радиационного повреждения молекулы C_{60}. Исследования [62] показали, что реакторное облучение при соотношении флюенсов тепловых и эпитепловых нейтронов $\Phi_{тепл.} / \Phi_{эпитепл.} \geq 50$ не наносит ущерба структуре C_{60} вплоть до интегральной нейтронной дозы тепловых нейтронов 10^{16} н/см$^2\cdot$с. Таким образом, внедрение атомов в результате отдачи при нейтронном облучении является приемлемым методом синтеза радиоактивных эндофуллеренов $M@C_n$ в следовых количествах.

Наиболее продуктивный метод получения ЭМФ аналогичен способу синтеза пустых фуллеренов по Кретчмеру и Хафману (1991) [63]. В инертном газе при испарении в дуговом разряде графитовых стержней со включением труднолетучих соединений соответствующего металла (оксидов лантаноидов, карбидов щелочных металлов) получали сажу, содержащую смесь фуллеренов и металлопроизводных. При относительной доле металла (~1% ат.) содержание ЭМФ достигало 1,5 % от веса сажи. В качестве примера получения ЭМФ можно привести работу [64]. В анодном графитовом стержне отверстие заполняли смесью порошков La_2O_3 и графита с расчетной долей лантана 1% ат, в качестве катода использовали чистый графит. Электроды подвергали термической обработке в вакууме при 1800 ^{o}C (3 часа) для перевода оксида лантана в карбид и упрочнения материала. Испарение проводили при давлении буферного газа He 80 мм рт. ст. и токе 200 А.

Для увеличения выхода ЭМФ в процессе электродугового испарения применяют [65-67] высокотемпературный отжиг в вакууме, прокаливание в режиме короткого замыкания для перевода оксида металла в карбидную форму, смену полярности электродов, используют бескислородные соединения металлов и различные катализаторы Ni, B, Si, Al.

Зависимость выхода эндофуллеренов от атомного номера заключенного в углеродный кейдж металла изучена в работе [68] (рис. 4). Обнаружена корреляция выхода с ионизационным потенциалом лантаноидных элементов и временами удерживания при хроматографическом разделении. Наибольшие выходы показали эндофуллерены, имеющие самое большое время удерживания ($Ce@C_{82}$, $Pr@C_{82}$, $Tb@C_{82}$). Высокий относительный выход ЭМФ авторы связывают с эффективным переносом и возникновением дипольного момента молекул.

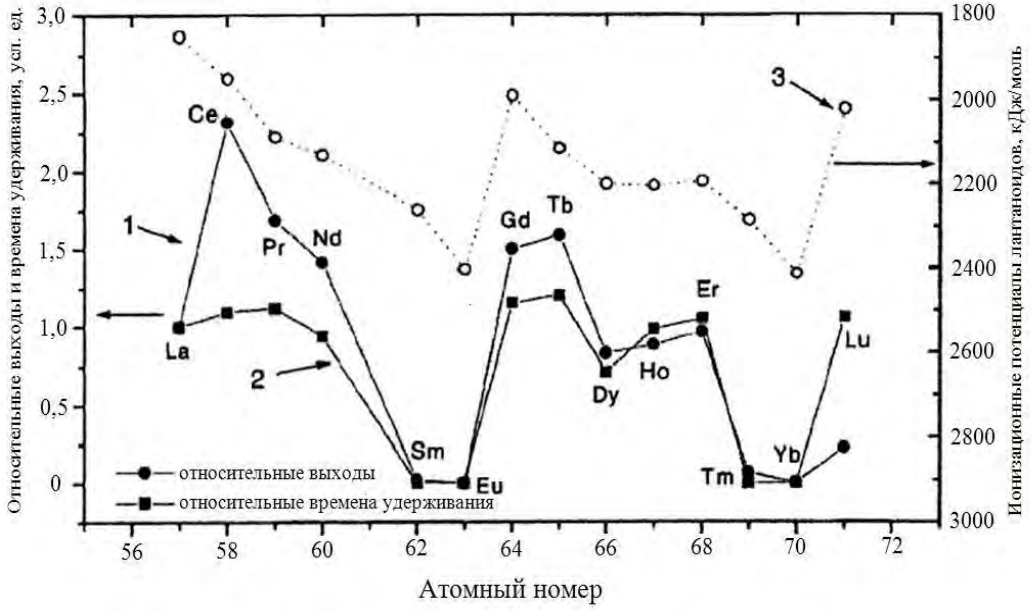


Рисунок 4 – Относительные выходы ЭМФ РЗЭ: кривая 1 – относительные выходы; кривая 2 – относительные времена удерживания; кривая 3 – ионизационные потенциалы лантаноидных элементов (La^{2+} - La^{3+}).

Авторами [69] найдена зависимость выходов ЭМФ от температурных факторов, в частности от точки кипения металлов, заключенных в углеродный кейдж (рис.5).

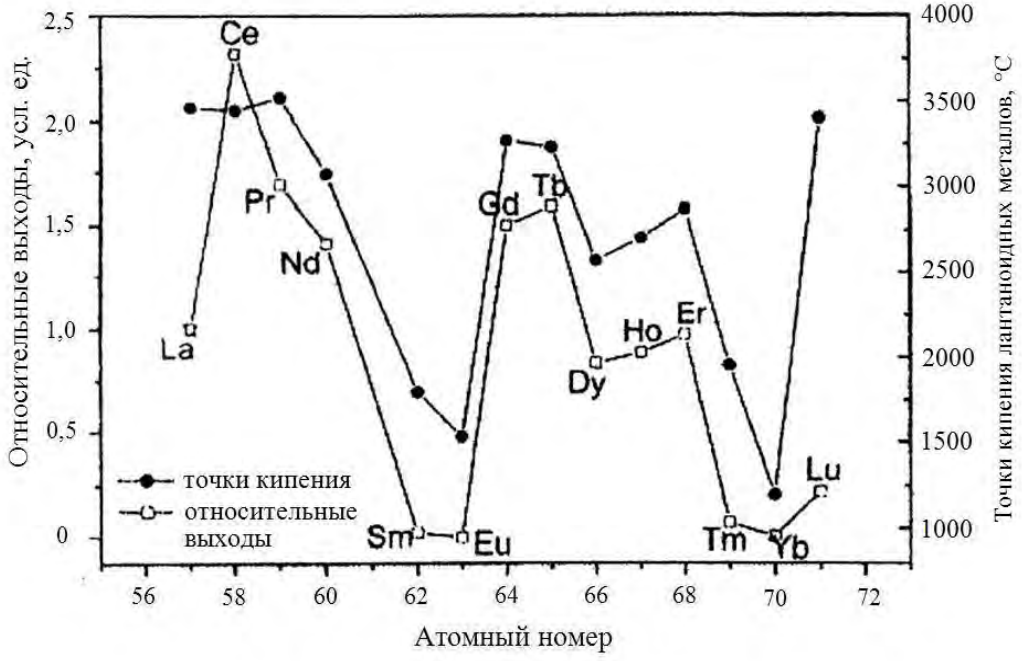


Рисунок 5 - Соотношение точек кипения лантаноидных металлов и относительных выходов их эндофуллеренов

Установлено, что выход ЭМФ пропорционален точке кипения соответствующего металла. В ходе синтеза в зоне дуги (6000 ^{o}C) металл испаряется ещё до того, как графит сублимируется, а образование ЭМФ происходит уже после сборки металоуглеродного соединения - прекурсора, т.е. для процесса синтеза вблизи высокотемпературной зоны дуги выгодно иметь тугоплавкий металл, создающий более прочную связь с углеродом. Высокая степень переноса заряда в металлоуглеродных кластерах непосредственно связана с величиной выхода ЭМФ.

Совершенствованию электродугового метода, оптимизации параметров процесса (силы тока, межэлектродного расстояния, диаметра электродов и др.) посвящены работы Г.А. Дюжева и др. [70,71]. Этими авторами созданы испарительные камеры с протоком инертного газа и установлена зависимость выхода фуллеренов от давления газа, имеющая два максимума при 50 и 250 мм.рт.ст. Достигнутая максимальная скорость образования фуллеренов составила ~ 2,5 г/час.

Анализ приведенных выше исследований показал, что проблема повышения выхода ЭМФ не перестает быть актуальной. Электродуговое испарение графитовых стержней с добавками соединений металлов пока остается наиболее приемлемым способом синтеза ЭМФ редкоземельных элементов, но низкий выход ЭМФ относительно пустых фуллеренов означает, что образование ЭМФ является побочным процессом при синтезе углеродных структур.

1.3 Методы выделения и очистки фуллеренов

В процессе электродугового испарения образуется фуллеренсодержащая сажа (ФСС), которую подвергают экстракции для выделения чистых фуллеренов и ЭМФ. Масс-спектр сажи в сравнении с спектрами графита имеет уникальный набор полос [72] (рис. 6а,б).

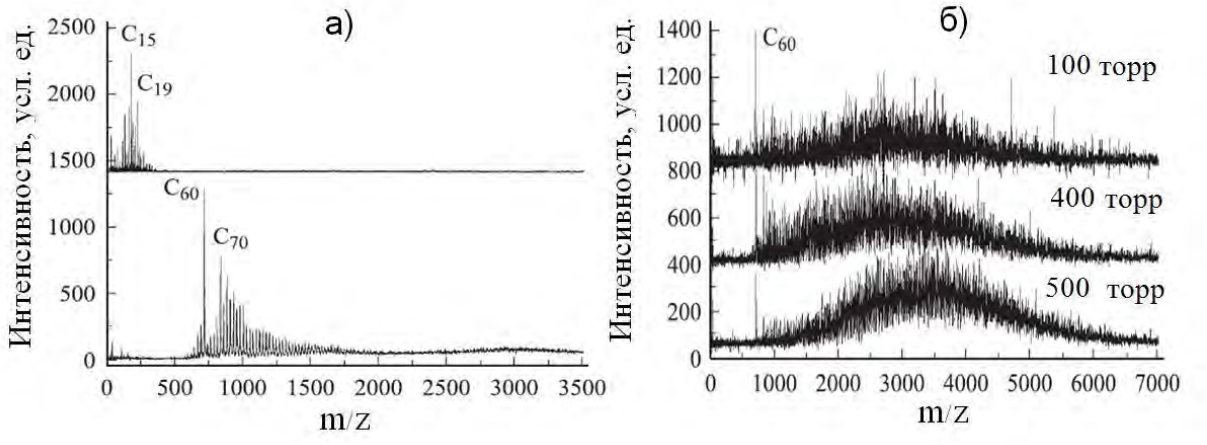


Рисунок 6 - Масс-спектры графита и фуллереновой сажи: а) масс-спектры графита (верхний) и фуллереновой сажи (нижний); б) масс-спектры фуллереновой сажи, полученные при различных давлениях гелия (верхний – 100, средний – 400, нижний – 500 торр).

Спектр графита демонстрирует только малые кластеры C_3–C_{27}, структура которых не соответствует фуллереновым ионам. В свою очередь ионный состав лазерной плазмы фуллереновой сажи состоит в основном из фуллереновых ионов с характерным распределением через 24 m/z.

Авторами [73] было проведено испарение графитового электрода с включением соединения лантана и исследован состав электродуговой сажи после воздействия различных органических растворителей. На рисунках 7 и 8 представлены масс-спектры полученных экстрактов и сажи после экстракции. Примечательно, что большая часть фуллеренов после экстракции остается в нерастворимой фракции, а данные для экстрактов различаются в зависимости от применяемого растворителя. При использовании кипящего толуола (рис. 7б) в спектре наиболее интенсивными являлись пики La@C_{60}, La@C_{70}, La@C_{74} и La@C_{82}. Экстракция пиридином в режиме Сокслета показала (рис. 8), что сажа после экстракции содержит исключительно La@C_{60} и La@C_{70} (рис. 8а), а экстракт - пустые фуллерены и ЭМФ La@C_{82} и La_2@C_{80}.

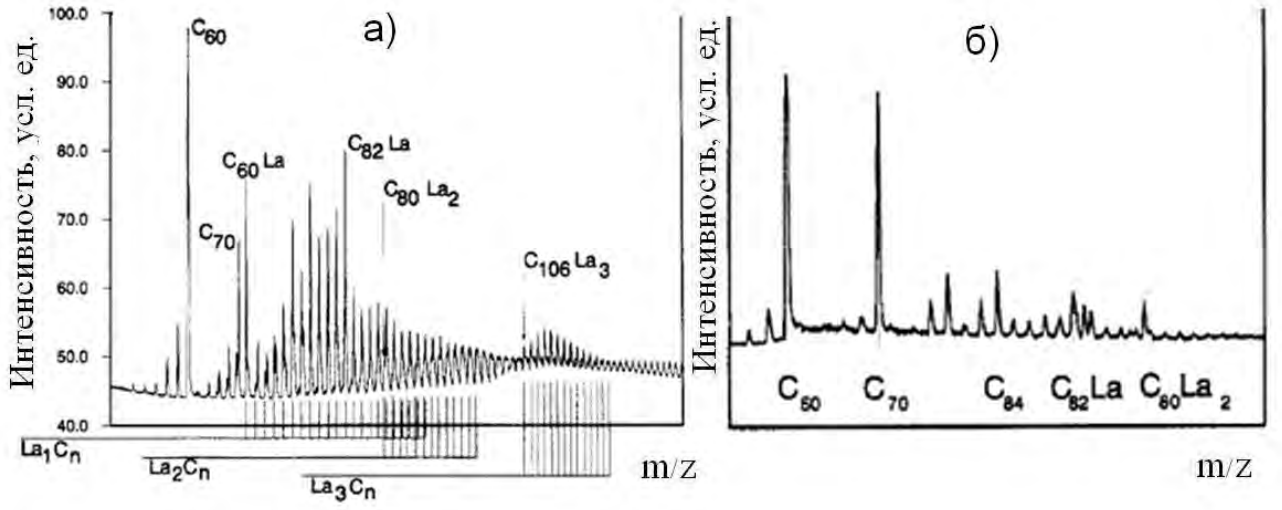


Рисунок 7 - Масс-спектры лантан-графитовой сажи в положительно-ионной моде: а) состав нерастворимой фракции; б) состав толуольного экстракта.

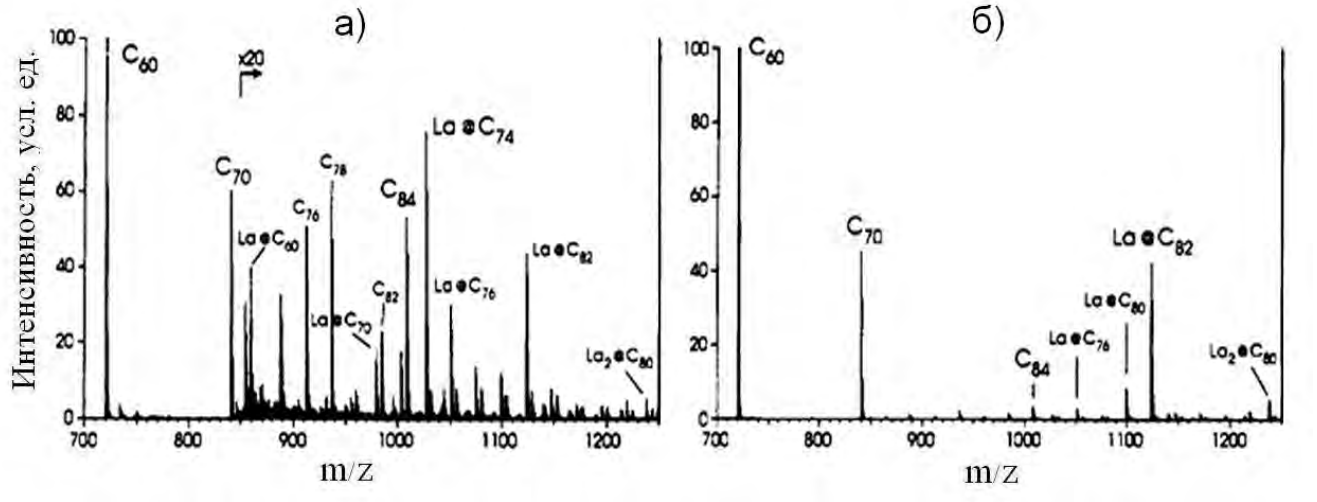


Рисунок 8 - Масс-спектр La_2O_3/графитовой сажи:
а) неэкстрагированная сажа; б) пиридиновый экстракт.

Таким образом, продукты термического разложения графита содержат полный спектр возможных фуллеренов и ЭМФ, которые выделяют различными способами в зависимости от цели эксперимента. Исходя из представленных в литературе данных, способы извлечения фуллеренов и ЭМФ можно разделить на две группы – экстракция и сублимация.

Наиболее удобный и распространенный метод экстракции, а также последующей сепарации и очистки фуллеренов основан на использовании растворителей. Процесс может проходить в одну (несколько) стадий, включающих обработку ФСС как низкокипящими, так и высококипящими растворителями или их азеотропными смесями.

Для извлечения ЭМФ из сажи используют Сокслет-экстрагирование [74] в среде инертного газа (аргона, азота), иногда вместе с ультразвуковым воздействием [75] на экстрагируемый материал для усиления диффузии фуллеренов из сажевых агрегатов в раствор. Метод позволяет обрабатывать небольшие партии ФСС (порядка нескольких граммов) и получать вытяжки, обогащенные по ЭМФ и высшим фуллеренам.

Часто используют способ экстрагирования ЭМФ кипящим растворителем (рефлакс) [76] также в анаэробных условиях и с ультразвуковым воздействием. Несколько менее эффективен, но более прост способ экстрагирования путем перемешивания сажи в растворителе при комнатной температуре [77]. Очень высокой эффективностью обладает бомбовый (автоклавный) метод [78]. При этом образец сажи смешивают с ограниченным объемом растворителя (примерно 4 мл на 1 г сажи), массу помещают в стальной сосуд, герметизируют и нагревают до (выше) температуры кипения растворителя. За счет испарения растворителя давления внутри сосуда поднимается, создаются оптимальные условия для растворения ЭМФ в полярном растворителе (пиридине, ДМФА). Эффективность экстрагирования таким способом в

3-4 раза выше Сокслет-экстрагирования, но производительность по твердому материалу намного ниже всех других способов.

Для экстракции пустых и эндоэдральных фуллеренов используют растворители, различающиеся химическим строением, характеристиками растворимости, полярности (дипольными моментами). Авторами [79] изучена экстрагирующая способность 48 растворителей для извлечения из сажи ЭМФ с кейджем C_{60}. Пустые фуллерены удаляли из сажи промывкой толуолом, эндоэдральные соединения с кейджем C_{82} экстрагировали CS_2 и другими растворителями. ЭМФ с кейджем C_{60} удалось экстрагировать только анилином и пиридином. Особое внимание уделялось экстрагирующим свойствам полярных растворителей, например N,N-Диметилформамиду (ДМФА, дипольный момент $\mu = 3{,}82$ D).

Селективная экстракция ДМФА (пиридином) в отношении $M@C_{82}$, $M@C_{80}$, и $M_2@C_{80}$ и анилином в отношении $M@C_{60}$ и $M@C_{70}$ можно объяснить процессом восстановления растворителем. В работе [80] показано образование аниона $[La@C_{82}]^-$ в азотосодержащем растворителе (анилине, пиридине, ДМФА), несущего функцию восстанавливающего агента. Одноэлектронный перенос от ДМФА, пиридина или анилина к $La@C_{82}$ дает анион $La@C_{82}^-$ и радикальный катион растворителя. При рекомбинации аниона $La@C_{82}^-$ и радикального катиона анилина образуется комплекс с переносом заряда, что следует за переносом протона от анилина к стабильному комплексу $La@C_{82}$. На рисунке 9 проявляется максимум поглощения в районе 930 нм в видимой-ближней ИК области спектра ДМФА экстрактов, который приписывают поглощению аниона $La@C_{82}^-$.

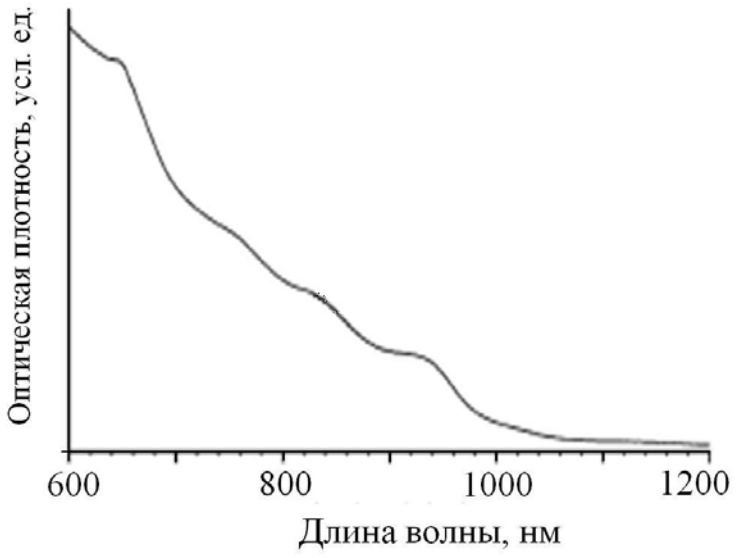


Рисунок 9 - Спектр поглощения ДМФА экстрактов в видимой-ближней ИК области.

Таким образом, экстракция полярными растворителями существенно увеличивает выход ЭМФ, но при этом могут образовываться стабильные аддукты – анионные формы типа $[M@C_{82}]^-$. К наиболее распространенным растворителям, используем для извлечения ЭМФ, можно отнести толуол, о-ксилол, о-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1,3,5-треметилбензол, N,N-Диметилформамид.

Следует отметить, что выходы ЭМФ-содержащих экстрактов в большинстве случаев составляют доли и единицы процентов от веса сажи. Содержание же самих ЭМФ в экстрактах, как правило, находится на уровне 0,5 ÷ 1,5 %. К редкому исключению следует отнести ДМФА-экстракты (в ряде случаев до 8 % от веса сажи), содержание ЭМФ в которых составляет десятки процентов.

Сублимационные методы выделения ЭМФ из сажи в настоящее время ещё не разработаны и редко используются по сравнению с методами экстракции. Применение сублимации для выделения эндофуллеренов описано лишь некоторыми группами авторов. В работе [81] для получения $Gd@C_{82}$ последовательно использовали сублимацию и ВЭЖХ. На первом этапе сублимации при 475 °С (1 час) в вакууме из сажи были выделены пустые фуллерены. На втором этапе - температуру увеличили до 750 °С. За 8 часов в вакууме получен продукт, обогащенный ЭМФ. Сублимат растворяли в о-ксилоле с использованием ультразвуковой ванны. Из полученного раствора смеси фуллеренов и эндофуллеренов методом ВЭЖХ выделяли $Gd@C_{82}$.

Авторами [82, 83] предложен способ сублимации с последующим растворением в органических растворителях. Содержащую ЭМФ электродуговую сажу сублимировали в анаэробной атмосфере при 750 – 800 ^{0}С и давлении ≤ 5 мТор в течение нескольких часов. Сублимат собирали на коллекторе, охлаждаемом водой, далее - экстрагирование о-ДХБ в аппаратк Сокслета при 30 тор. При этом удаляли большинство растворимых фуллеренов (C_{60}, C_{70}), а также $Gd@C_{82}$. Действительно, что при экстракции и сублимации достигается наиболее извлечение фуллеренов C_{60}, C_{70}, высших и эндоэдральных фуллеренов из смеси, но метод сложен в аппаратурном исполнении. Требуется дальнейшая экстракция и разделение смесей фуллеренов на компоненты:

- выделение из раствора экстракта и очистка ЭМФ с помощью многоступенчатой высокоэффективной жидкостной хроматографией;

- хроматографическое выделение ЭМФ из раствора экстракта на стационарной фазе, имеющей сродство к ЭМФ.

- выделение ЭМФ из раствора экстракта методами химического окисления-восстановления;

- выделение ЭМФ из раствора экстракта комплексообразующими агентами;

1.4 Разделение и идентификация фуллеренов и эндометаллофуллеренов

Полученную в результате экстракции смесь фуллеренов с ЭМФ разделяют на фракции методом жидкостной хроматографии (ВЭЖХ или HPLC). Этим методом выделено большинство полученных ЭМФ лантанидов, актинидов и других элементов. Метод HPLC позволяет получать не только индивидуальные эндоэдральные металлофуллерены высокой чистоты, но также и их стереоизомеры. Более того, благодаря хроматографическим исследованиям удалось обнаружить корреляцию между временем HPLC и молекулярной геометрией фуллеренов: фуллерен сферической формы имеет более короткое время удерживания, чем фуллерен удлиненной формы [84].

Основная трудность, возникающая при выделении чистых ЭМФ, связана с их низким содержанием в исходном экстракте. Требуется многократное повторение хроматографической процедуры и специальное сочетание различных сорбентов и растворителей на каждой стадии.

На рисунке 10 показаны хроматограммы при последовательном выделении ЭМФ на примере $Sc@C_{82}(I)$ [85]. На первой стадии ВЭЖХ раствор экстракта ЭМФ $Sc@C_{2n}$в толуоле отделяют, используя колонку Trident-Tri-DNP (Buckyclutcher I, Regis Chemical) или колонку 5-PBB (пентабромбензил), элюент - CS_2. В дальнейшем, разделение и очистка $Sc@C_{2n}$ осуществляется с использованием колонки Cosmosil Buckyprep (элюент – толуол). Последовательное применение различных сорбентов позволило выделить изомерно чистый эндофуллерен скандия.

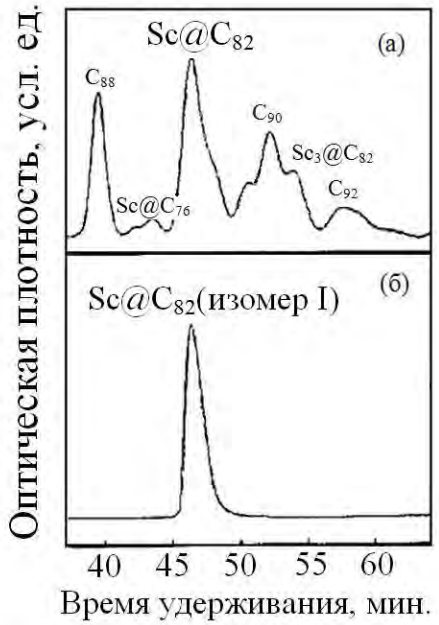


Рисунок 10 – Хроматографическая очистка $Sc@C_{82}$:(а) хроматограмма раствора обогащенного относительно $Sc@C_{82}$; (б) хроматограмма раствора чистого $Sc@C_{82}(I)$

Различные комбинации растворителей, колонок и элюэнтов на первой и второй стадиях процесса позволяют получить образцы ЭМФ чистотой ~95 % (до 1-2 мг в день). Однако процедура выделения эндоэдральных фуллеренов в макроскопическом количестве остается трудоемкой. Поиски способа выделения ЭМФ привели к использованию химического окисления и восстановления. Путем подбора соответствующего реагента-окислителя или восстановителя осуществляется перевод тех или иных фуллеренов в растворимую или в нерастворимую форму с последующим разделением осадка и жидкой фазы.

Для отделения пустых фуллеренов (C_{60}, C_{70}, C_{74}) от ЭМФ посредством окисления и перевода в растворимые катионы могут быть применены Ag^+ (первый потенциала окисления E^0 = 0,65 В) в виде $AgSbF_6$, трис(4-бромфенил) амин (E^0 = 0,70 В), нитрозоний-ион $[NO]^+$ (E^0 = 1,00 В) в виде $NOSbF_6$ в дихлорметане [86] либо $AlCl_3$ в о-ДХБ (E^0= 1,1 В в CH_2Cl_2). В работе [87] описано использование окислителей для селективного удаления незначительных количеств $Gd@C_{82}$ и других легко окисляемых растворимых ЭМФ из смеси растворимых фуллеренов. Процесс очистки основан на существенной разнице первого потенциала окисления (+0,09 В) $Gd@C_{82}$ относительно других растворимых фуллеренов, особенно C_{60}, для которого потенциал составляет E^0 = +1,26 В. Поэтому селективное окисление $Gd@C_{82}$ в $Gd@C_{82}^+$ при специфических условиях позволяет легко получить катионную соль. Для выделения нейтрального $Gd@C_{82}$ используют реакцию анионного обмена слабо координированного аниона SbF_6^- (в виде его соли $[Gd@C_{82}^+]\cdot[SbF_6^-]$) на более сильно координированный хлорид-анион (Cl^-).

Авторами [88] предложен метод химического восстановления для селективного выделения $Gd_2@C_{80}$ и $Gd@C_{82}$ (до 95% чистоты) путем перемешивания сажи со сплавом Al–Ni в смеси толуол/ТГФ с аргоновой дегазацией. После процедуры экстракции к раствору добавляли водный гидроксид натрия (50 %) при непрерывном пропускании газообразного H_2 до выхода из раствора. Авторы работы установили, что соотношение толуола и ТГФ существенно влияет на соотношение восстановленных $Gd@C_{82}$ и $Gd_2@C_{80}$. При этом существенное влияние оказывает полярность растворителей и растворимость анионов, а так же различные потенциалы восстановления $Gd@C_{82}$ и $Gd_2@C_{80}$

Наряду с развитием окисления-восстановления ЭМФ в научной литературе стали появляться сообщения о получении производных ЭМФ с различными комплексообразующими агентами, такими как краун-эфиры и циклопентадиен, опробованными на пустых и высших фуллеренах [89]. В работе [90] впервые описывается обратимая реакция присоединения циклопентадиена (C_p) к $La@C_{82}$. Установлено, что $La@C_{82}$ также образует комплексы типа хозяин-гость 1:1 с аза-, и тиакраун эфирами в растворе нитробензола путем переноса электронов между ними. Авторами [91] изучено образование комплексов $La@C_{82}$ с

органическими донорными молекулами типа TMPD, с декаметилферроценом ($FeCp^*_2$) и 5,10-дигидро-5,10-диметилфеназином (DHDMP) в нитробензоле. Оба случая показывают электронный перенос от органических доноров к $La@C_{82}$, явление обратного электронного переноса наблюдаются в состоянии равновесия. Эти работы оказались полезными при функционализации ЭМФ для применений в биологических и медицинских исследованиях.

Быстрое и эффективное разделение/очистка смесей ЭМФ $M_x@C_n$ (M = металл; x = 1, 2; n > 70) и карбидных металлофуллеренов типа $M_yC_2@C_{n-2}$ (y = 2, 3, 4; n − 2 >68) с использованием кислоты Льюиса $TiCl_4$ описано в работе [92]. Метод основан на образовании комплексов $TiCl_4$−металлофуллерен, которые легко разлагаются при обработке водой, образуя смесь ЭМФ в нейтральной форме. Авторы описывают потенциальные возможности выделения ЭМФ вплоть до чистоты >99% в течение 10 мин без использования какого-либо типа HPLC. Другая кислота Льюиса $AlCl_3$ была предложена для разделения Gd-ЭМФ и пустых фуллеренов, а также металлонитридных и оксометаллических фуллеренов [93].

На рисунке 11 представлена хроматограмма фуллеренового экстракта до и после очистки кислотой Льюиса $TiCl_4$. Методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии установлена стехиометрия комплексов $La@C_{82}$-$TiCl_4$ и $Gd@C_{82}$-$TiCl_4$. В них молекула $La@C_{82}$, $Y@C_{82}$, или $Gd@C_{82}$ окружена приблизительно 18-19 молекулами $TiCl_4$. Установлено, что первый окислительный потенциал металлофуллерена является решающим параметром для эффективного разделения/очистки.

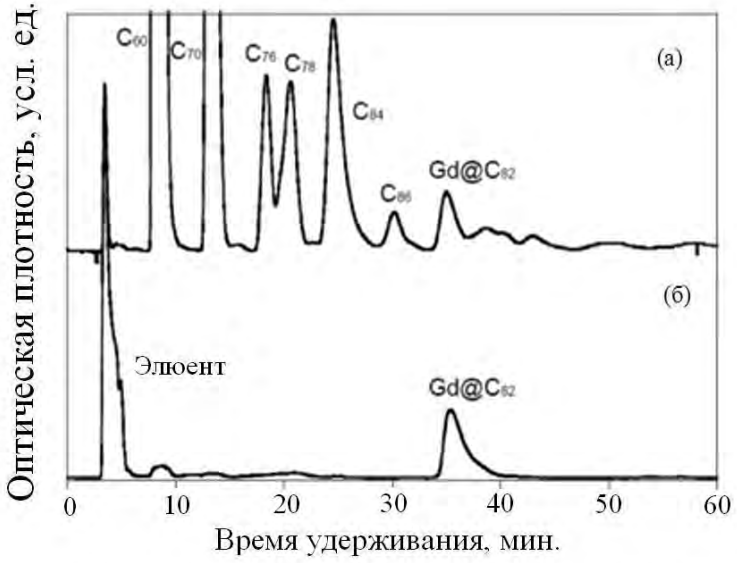


Рисунок 11 – Очистка $Gd@C_{82}$ кислотой Льюиса $TiCl_4$:(а) хроматограмма раствора обогащенного относительно $Gd@C_{82}$; (б) хроматограмма раствора чистого $Gd@C_{82}$(I)

Можно заключить, что самым простым и эффективным способом разделения ЭМФ от пустых фуллеренов является метод, основанный на использовании кислот Льюиса. К

сожалению, он не всегда подходит для задач выделения изомерно-чистых фуллеренов и эндофуллеренов с различной молекулярной симметрией. Этот подход, также как и остальные вышеописанные методы, позволяет получать лишь обогащенные в той или иной мере смеси ЭМФ, разделение и очистка которых в настоящее время может быть осуществлена в комбинации с HPLC. Полная процедура выделения, разделения и очистки ЭМФ РЗЭ представляет собой сложный, дорогой технологический процесс, обуславливающий высокую стоимость конечного продукта. Однако использование различных приемов, например перевод в катионную или анионную форму, концентрирование и обогащение смесей, существенно облегчает дальнейшую функционализацию молекул пустых и эндоэдральных фуллеренов.

1.5 Способы функционализации фуллеренов и эндометаллофуллеренов

Исходные фуллерены, выделенные из органических растворителей, имеют низкую биосовместимость, склонны к образованию агрегатов и практически не выводятся из организма. Плохая растворимость фуллеренов в полярных жидкостях - одно из препятствий для их биомедицинских применений. В связи с этим, внимание уделяется изучению биоактивных характеристик водорастворимых производных фуллеренов, в частности, антиоксидантных свойств [94] за счет делокализованных π-электронов фуллерена.

Возможность присоединения групп различной сложности к молекуле фуллерена, в целях повышения растворимости в полярных средах (особенно в воде), имеет особую значимость. Функционализация фуллеренов возможна посредством присоединения $–NH_2$ [95], –OH [96-98], –COOH [99], олигонуклеотидов [100], пептидов [101], ацетилацетатных производных [102] и многих других соединений. Механизм функционализации на примере ацетилацетатной производной фуллерена C_{60} (рис. 12) включает взаимодействие C_{60} и ацетоуксусного эфира с последующим разделением колоночной хроматографией на силикагеле. В качестве побочных продуктов реакции были выделены фуллерены с 13-15 гидроксильными группами. Чистота полученного продукта исследована методами ИК- и масс-спектрометрии при бомбардировке быстрыми атомами (ББА, FAB) (рис 13). В ИК-спектре (рис 13 а), в добавок к характерным пикам поглощения чистого фуллерена C_{60} (529, 581,1192 и 1418 $см^{-1}$) [103], появились сильные пики при 1260, 1734, 2976 и 3426 $см^{-1}$, что соответствует C-O, C=O, C-H и O-H связям. Кроме того, наличие сильной и широкой полосы поглощения при 3426 $см^{-1}$ свидетельствует о существовании большого количества полигидроксилированных производных фуллеренов.

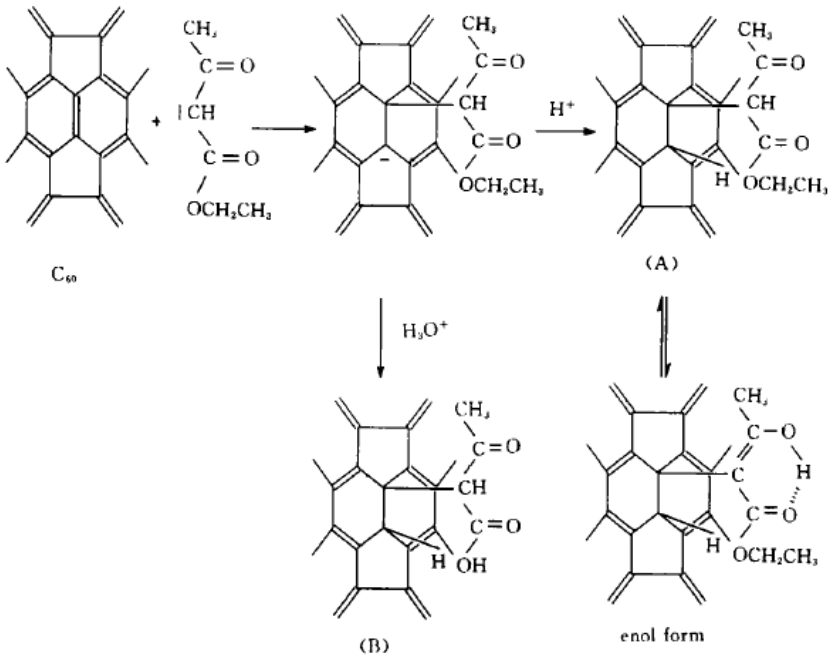


Рисунок 12 – Получение ацетилацетатной производной фуллерена C_{60}

На масс-спектре (рис. 13б) обнаружено шесть доминирующих ионных фрагментов с пиками при m/z 720, 736, 769, 804, 821 и 850, что подтверждает образование моноаддуктов. Основой пик при m/z 720 соответствует иону C_{60}^+, линии фрагментарных ионов при m/z 736, 769, 804, 821 относятся к $[C_{60}O]^+$, $[C_{60}O_3 + H]^+$, $[B\text{-}OH]^+$ и $[A\text{-}OCH_2CH_3]^+$, $[B\text{-}H]^+$ и $[A\text{-}CH_2CH_3]^+$, соответственно. Пик при m/z 850 отвечает молекулярному иону.

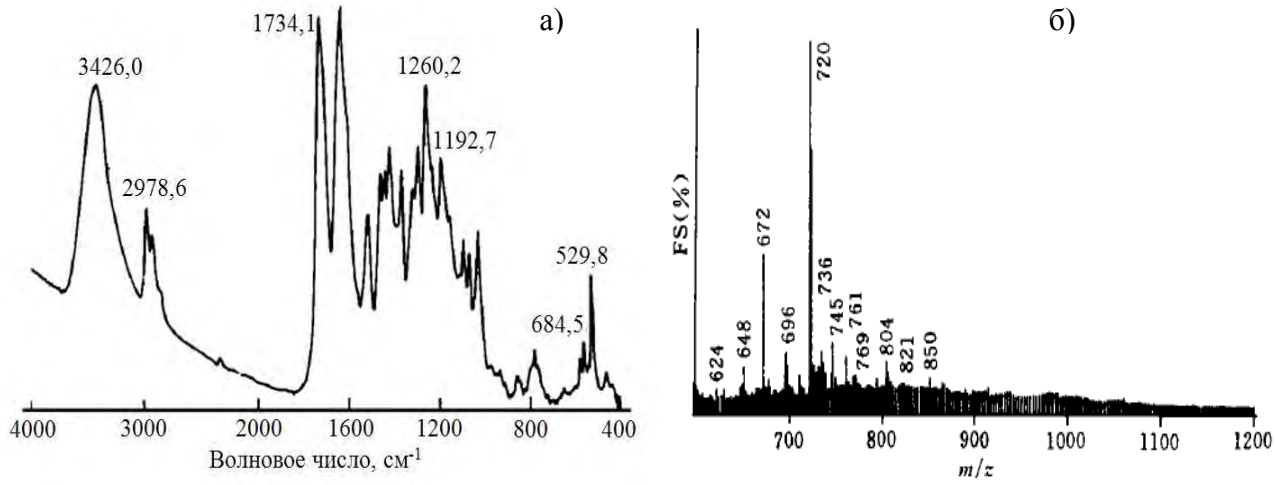


Рисунок 13 – Характеризация ацетилацетатных производных фуллерена C_{60}: а) ИК-спектр; б) Масс-спектр.

Авторами [104] синтезированы и идентифицированы водорастворимые карбокси-производные ЭМФ с гадолинием $Gd@C_{2n}(C(COOC_2H_5)_2)_x$ на основе ДМФА экстракта $Gd@C_{2n}$ с помощью метода MALDI MS (масс-спектрометрия с ионизацией лазерной десорбцией при

содействии матрицы). В масс-спектре полученного продукта (рис. 14) присутствуют два интенсивных пика при m/z = 1 142 и m/z ~ 1 275, которые соответствуют фрагментным ионам $Gd@C_{82}^+$ и $Gd_2@C_{80}^+$, а также два слабых пика при m/z = 1 300 и m/z = 1 433, относящихся к ионам $Gd@C_{82}(C(COOC_2H_5)_2)_x^+$ и $Gd_2@C_{80}(C(COOC_2H_5)_2)_x^+$.

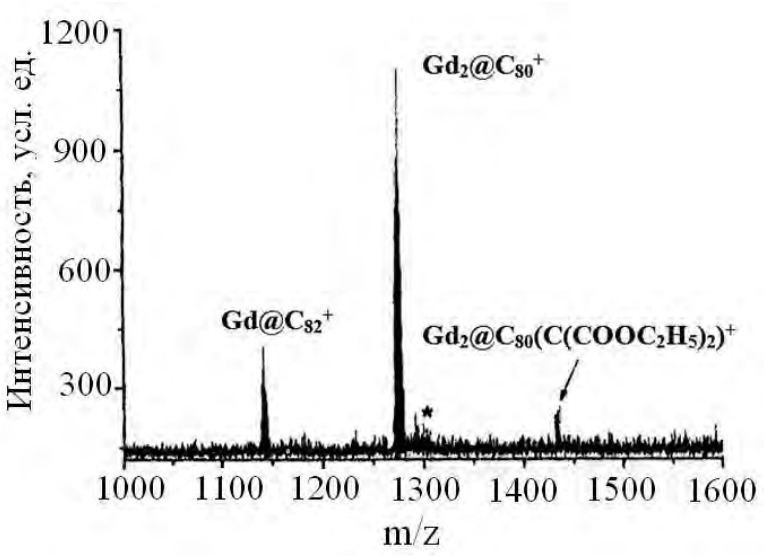


Рисунок 14 - S_8 – MALDI масс-спектр положительных ионов продуктов реакции полицикло-пропанирования моноанионных форм $Gd@C_{2n}$ (пик, отмеченный *, принадлежит иону $Gd@C_2(C(COOC_2H_5)_2)^+$

Авторы отмечают, что эти результаты связаны с сильной фрагментацией производных ЭМФ $Gd@C_{82}(C(COOC_2H_5)_2)_x$и $Gd_2@C_{80}(C(COOC_2H_5)_2)_x$ в условиях масс-спектрометрического эксперимента, несмотря на мягкие условия проведения лазерной ионизации с использованием матрицы S_8. Аналогичные результаты были получены в более поздней работе по синтезу и агрегации моноаддуктов металлофуллеренов гадолиния [105].

При большом количестве методов функционализации фуллеренов и ЭМФ наиболее развитым является присоединение гидроксильных групп (гидроксилирование) с получением фуллеренолов. Такие производные фуллеренов, содержащие от 1-4 до 40-45 гидроксильных групп, проявляют уникальные биомедицинские свойства (антиоксидантную способность, антимутагенное, антиопухолевое действие и др.).

Согласно классификации [106], фуллеренолы делятся на две группы: А – соединения, в которых гидроксильные группы непосредственно связаны с атомами углерода; Б - соединения, гидроксильные группы которых входят в состав линкеров (алкилы, арилы, амины и другие), присоединенных к фуллереновому каркасу. По количеству гидроксильных групп различают фуллеренолы с низкой (1-14), средней (16-28) и высокой степенью гидроксилирования (30-45).

Одним из первых способов синтеза фуллеренолов, содержащих 10-12 гидроксильных групп, являлось циклосульфирование фуллерена дымящей серной кислотой при 55º С в

атмосфере инертного газа. Образовавшиеся полициклосульфированные производные гидролизуются водным раствором щелочи при комнатной температуре, либо водой при 85-90 ºС [107].

Синтез гидроксилированных фуллереновых производных идет в несколько стадий. Сначала сульфогруппа присоединяется к пирацикленовому фрагменту углеродного каркаса посредством взаимодействия серной кислоты и фуллерена C_{60} (атмосфера азота, 55-60 ^{0}C). Для осаждения полученную смесь добавляли по каплям в безводный диэтиловый эфир. Коричнево-оранжевые твердые полициклосульфированные фуллереновые производные далее заливали дистиллированной водой, перемешивая при 85 ^{o}C (атмосфера N_2, в течение 10 ч) до получения темной коричневой суспензии. Взвесь представляла собой полигидроксилированные фуллереновые производные, которые при последующем взаимодействии с дымящей серной кислотой (3 мл) и осаждением в диэтиловом эфире превращали в полигидрокси-гидросульфатные фуллереновые производные. Можно отметить, что многостадийный процесс не дает большого выхода фуллеренолов.

В работе [108] с высоким выходом синтезировали дигидроксильный аддукт $Gd@C_{82}$ (рис.15). Для получения водорастворимой производной 1,2-дихлорбензольный раствор $Gd@C_{82}$ смешивали с водным 30% раствором пероксида водорода, дегазировали азотом, герметизировали и перемешивали в течение 7 часов с помощью 100 Вт ультрасоникатора.

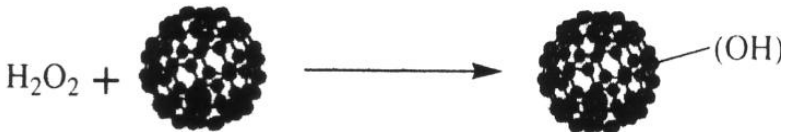


Рисунок 15 - Схема для образования аддукта $Gd@C_{82}$.

После реакции раствор нижнего слоя сливали и анализировали методом лазерно-десобционной время-пролетной масс-спектрометрии (MALDI-TOF). На масс-спектре реакционных продуктов (рис. 16) наблюдаются три основные группы пиков высокого разрешения при m/z = 1139-1146, 1155-1162 и 1173-1180. Уширение каждого пика до 10 а.е.м. характеризует изотопное распределение гадолиния (152, 0.20%; 154, 2.18%; 155, 14.8%; 156, 20.47%; 157, 15.65%; 158, 24.84%; 160,21.86%). Полученные масс-спектрометрические пики при m/z = 1139-1146, 1155-1162 и 1173-1180 относятся, соответственно, к $Gd@C_{82}$, $Gd@C_{82}O$ и $Gd@C_{82}(OH)_2$. Относительный выход по сравнению с самым сильным ионным пиком был оценен для каждого соединения; $Gd@C_{82}(OH)_2$:$Gd@C_{82}O \approx 3,8 : 1$.

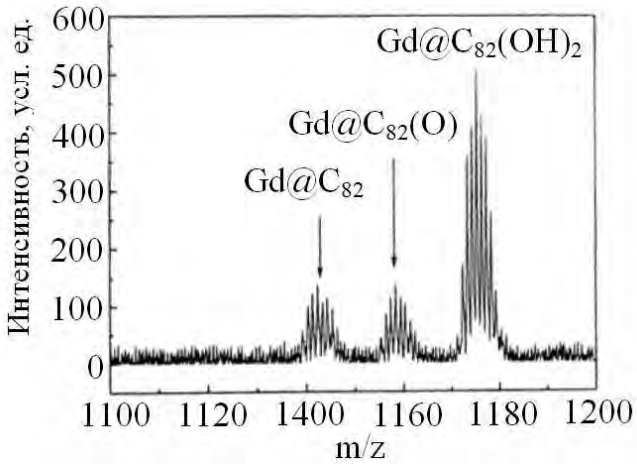


Рисунок 16 - MALDI-TOF масс-спектр реакционного продукта

Авторы объясняют образование $Gd@C_{82}(OH)_2$ в реакции мягкой реакционной активностью H_2O_2 в нейтральных условиях [109], которая понижает возможность дальнейшей реакции с образованием $Gd@C_{82}$ с большим числом гидроксильных групп. Увеличение выхода соединения $Gd@C_{82}(OH)_2$ может быть объяснено более высокой стабильностью такой молекулы по сравнению со структурой $Gd@C_{82}(O)$.

Перекись водорода была использована также в работе [110]. В ходе реакции авторами был получен гидрокси-фуллерен $C_{60}(OH)_{11–12}$, чистота которого также характеризовалась методом масс-спектрометрии. На масс-спектре (рис. 17) можно отметить наличие интенсивных пиков для молекулярных масс, соответствующих гидрокси-фуллерену $C_{60}(OH)_{11–12}$ (m/z 907 и 924, соответственно), а также с присоединением по 5 ОН групп. Авторы предполагали, что добавление радикалов ОН в молекуле фуллеренола в группах по 5 единиц обеспечивает большую стабильность аддуктов C_{60}.

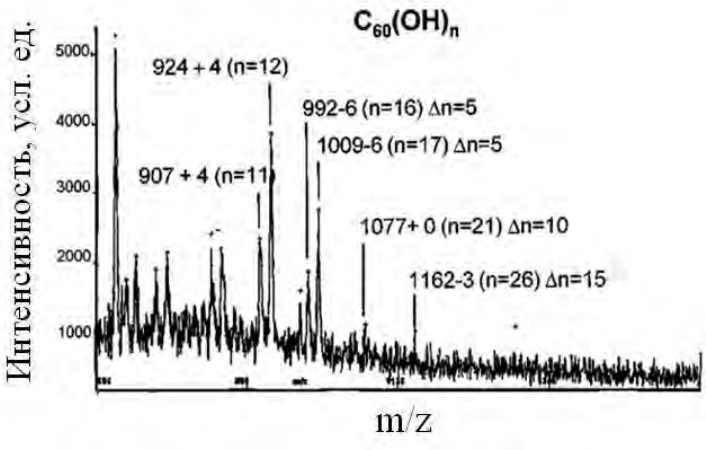


Рисунок 17 - Масс-спектр фуллеренола $C_{60}(OH)_n$; масс-спектрометр VoyagerRP; матрица 2,5-дигидроксибензойная кислота

Фуллеренолы с низкой степенью гидроксилирования, почти нерастворимые в воде, могут быть получены также путем взаимодействия с кислотами (олеумом). В реакции $Pr@C_{82}$ с раствором азотной кислоты синтезирован $Pr@C_{82}O_m(OH)_n$ (m ~10, n ~ 10) [111]. Для получения гидрокси-производных могут использоваться легкие металлы. Авторами [112] синтезировано соединение $Sc_3N@C_{80}(OH)_{\approx10}$-$(O)_{\approx10}$ рефлаксом толуольного раствора $Sc_3N@C_{80}$ с металлическим натрием в атмосфере азота и последующей выдержкой в воде на воздухе.

К сожалению, жесткие условия синтеза и низкий выход продукта в вышеуказанных реакциях препятствует прогрессу непосредственных применений таких металлофуллеренолов. Однако производные с низкой степенью гидроксилирования могут служить исходными веществами для получения фуллеренолов с высоким числом гидроксильных групп, в частности, щелочными методами.

В работах [113,114] приводятся масс-спектры фуллеренолов C_{60} и C_{70} (масс-спектрометр Microtof Bruker), синтезированных методом прямого гомогенно-каталитического щелочного окисления (рис. 18). По мнению авторов, из C_{60} образуется смесь продуктов – полиспиртов – $C_{60}(OH)_n$, оксиполиспиртов $C_{60}(OH)_{n1}O_{n2}$ и их солей $C_{60}(OH)_{n1}O_{n2}(ONa)_{n3}$(рис. 18а). Отношение m/z ~ 1 094–1 128 соответствует $C_{60}(OH)_{22–24}$. Для фуллеренола 70-d (рис. 18б) также характерно присутствие масс-спектрометрических пиков, отвечающих образованию «полиспиртов» $C_{70}(OH)_n$ и натриевым формам полиспиртов $C_{70}(OH)_{n1}(ONa)_{n2}$. В случае гидроксилирования фуллерена C_{70}, выход «оксиполиспиртов» $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$ или их солей $C_{70}(OH)_1O_{n2}(ONa)_{n3}$ намного ниже, чем для производной C_{60}.

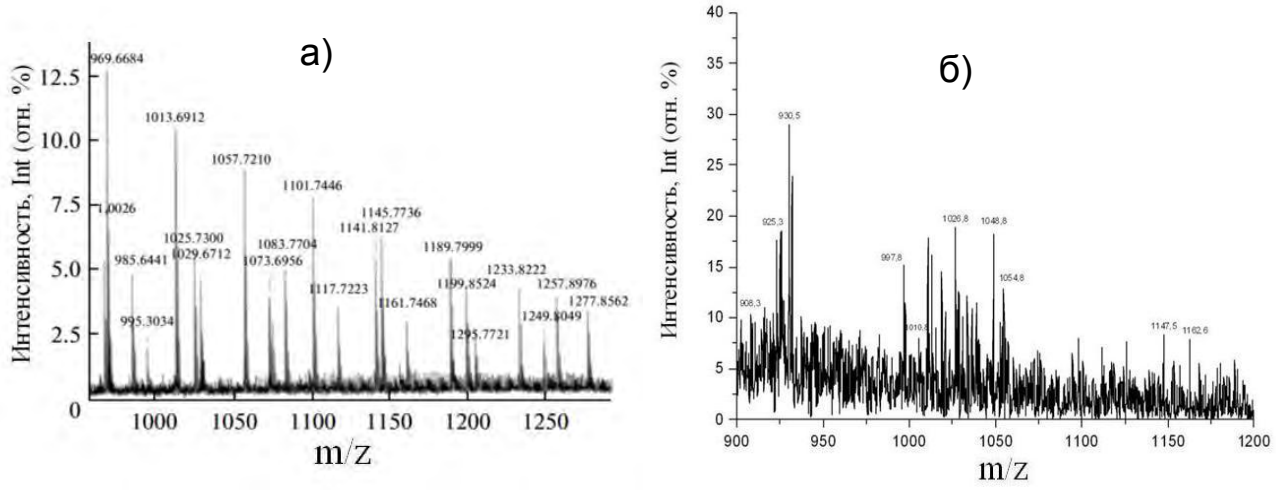


Рисунок 18 - Масс-спектры MicrotofBruker, электронная ионизация:
а – фуллеренол d; б – фуллеренол 70-d (фрагмент)

Группой авторов [115,116] была успешно использована методика для функционализации металлофуллеренов $Sm@C_{82}(OH)_n$ [115], $M@C_{82}(I)$ (M = La, Ce, Gd, и Er) и смеси изомеров $Dy@C_{82}(I)$ и $Dy@C_{82}(II)$ [116] с использованием водного раствора щелочи и

ТВАН (тетрабутиламмоний гидрооксида). Схема типичной реакции для пустого фуллерена и эндоэдральной молекулы с участием катализатора межфазового переноса ТВАН представлена на рисунке 19.

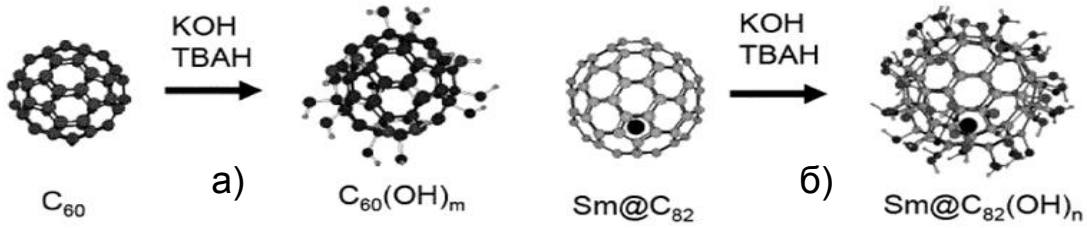


Рисунок 19 – Схема синтеза фуллеренолов с помощью катализатора ТВАН:
а) $C_{60}(OH)_m$; б) $Sm@C_{82}(OH)_n$

Помимо щелочного способа, распространен метод гидролиза нитратных производных фуллеренов [117], когда образуются фуллеренолы $C_{60}O_x(OH)_y$ ($x < 5$; $y = 18 - 20$). В зависимости от природы газообразного оксида азота, в среде которого образуются нитропроизводные, получаются продукты с низкой (7-12 ОН-групп), либо средней степенью гидроксилирования (20 ОН-групп).

С высоким выходом [118] получали органофосфонат-содержащую водорастворимую производную $Gd@C_{82}$ ($Gd@C_{82}O_2(OH)_{16}(C(PO_3Et_2)_2)_{10}$, (сокращенно TEMDP-EMF). В ходе синтеза к раствору $Gd@C_{82}$ добавлялся гидрид NaH и тетраэтилметилен-дифосфонат в сухом толуоле при комнатной температуре. После перемешивания добавляли деионизованную воду до получения двухфазной системы. Слой эндофуллеренола отделяли от органического слоя, молекулярный состав определяли на MALDI-TOF масс-спектре, методами ИК и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

В ИК-спектре (рис. 20а) присутствуют полосы валентных колебаний ОН-связей (3427 $см^{-1}$) и СН-связей (2979 и 2930 $см^{-1}$). Острые характеристические пики при 1616, 1392, 1205, и 1048 $см^{-1}$ относятся к С=С валентным, ОН деформационным, Р=О валентным, и СОН валентным колебаниям, соответственно. Слабый пик при 527 $см^{-1}$ отвечает скелетному колебанию в кейдже C_{82} в присутствии гидроксильных и фосфонатных функциональных групп.

Для органофосфонатной производной $(Gd@C_{82}O_2(OH)_{16}(C(PO_3Et_2)_2)_{10}$, аналогично с другими водорастворимыми фуллеренолами и эндоэдральными фуллеренолами, на масс-спектрах отражается только сильный ионный пик $Gd@C_{82}$ (рис. 20б), тогда как родительский пик не наблюдался. Хорошо известно, что процесс лазерной десорбции легко отщепляет функциональные группы с различных производных фуллеренов [119-121]. Исходя из анализа XPS спектра C 1s в TEMDP-EMF, была установлена молекулярная формула полученного соединения - $Gd@C_{82}O_2(OH)_{16}(C(PO_3Et_2)_2)_{10}$.

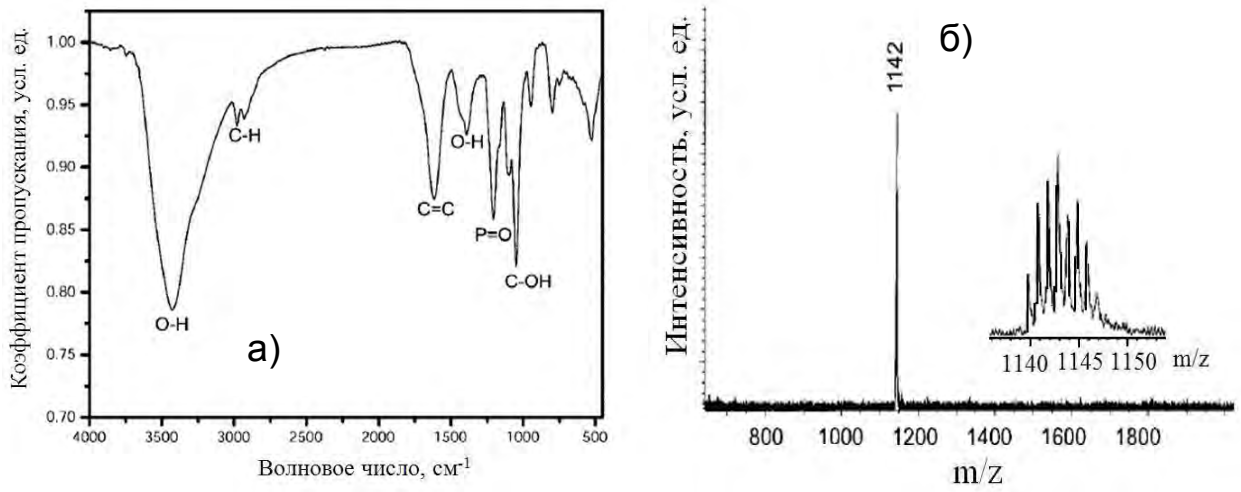


Рисунок 20 - Характеризация чистоты водорастворимой фосфонатной производной $Gd@C_{82}$ (TEMDP-EMF): а) ИК-спектр; б) отрицательно-ионный MALDI-TOF MS (TEMDP-EMF).

Щелочной метод выгодно выделяется среди остальных способов высоким выходом продукта, отсутствием примесей карбонильных групп, простой схемой реакции, для проведения которой необходим водный раствор щелочи, катализатор межфазного переноса (ТБАГ или ПЭГ 400), перемешивание смеси (50^oC, 24 ч). Варьируя концентрацию щелочи, можно получать фуллеренолы с регулируемым числом гидроксильных групп.

Для синтеза фуллеренолов с высокой степенью гидроксилирования используют перекисные соединения, например, пероксид калия KO_2[122], краун-эфиры [123]. Mikawa и др. синтезировали полигидроксилированный фуллеренол $Gd@C_{82}(OH)_{40}$ [124]. Электродуговую ФСС экстрагировали сероуглеродом, $Gd@C_{82}$ выделяли хроматографической очисткой, затем растворяли в толуоле и подвергали взаимодействию с 50% водным раствором NaOH в присутствии 15-краун-5 эфира в качестве катализатора при комнатной температуре, что приводило к образованию $Gd@C_{82}(OH)_{40}$.

Авторами [125] осуществлен синтез высоко гидроксилированных фуллеренолов путем взаимодействия сульфированного фуллерена с водным концентрированным раствором пероксида водорода (30 % H_20_2 по массе). Полученный твердый осадок имел формулу $C_{60}(OH)_X$ где x = 24 -45, количество гидроксильных групп зависело от времени реакции.

К недостаткам вышеописанных способов получения фуллеренолов с высокой степенью гидроксилирования можно отнести длительность процедуры (обычно от 5 до 21 дня) и необходимость применения концентрированного водного раствора пероксида водорода, что в целом снижает производительность и выход фуллеренола.

В Лаборатории нейтронных физико-химических исследований НИЦ КИ - ПИЯФ разработан новый способ получения фуллеренолов с высокой степенью растворимости в воде. На первой стадии получают низко гидроксилированный фуллеренол в реакции о-ксилольного

раствора фуллерена C_{60} с водным раствором аммиака в присутствии катализатора межфазового переноса ТБАГ [126]. Далее продукт подвергают гидроксилированию пероксидом водорода при температуре 65-70 °С в анаэробной атмосфере и получают $C_{60}(OH)_{30}$.

Большинство методов гидроксилирования позволяет получать смеси растворимых и нерастворимых в воде фуллеренолов, что ведет к трудоемкой длительной процедуре очистки и разделения с применением дорогостоящих хроматографических сорбентов. Другие методы используют реагенты, опасные в применении (олеум, окислы азота, тетрафторборат нитрония и др.). Развитие синтеза фуллеренолов заключается в увеличения выхода водорастворимого продукта при одновременном облегчении очистки продукта от исходных реагентов.

Один из альтернативных выходов, позволяющий избежать указанных проблем, заключается непосредственно в приготовлении водных дисперсий исходных фуллеренов и ЭМФ. В этой связи следует остановиться на особенностях поведения фуллеренов в растворах.

1.6 Поведение и свойства фуллеренов в растворах

Преимущественно получение и разделение фуллеренов базируется на процессах в жидкой фазе. Очевидно, что реализация возможностей описанных выше методов получения, разделения и очистки фуллеренов требует глубокого понимания закономерностей их поведения в растворах, факторов, влияющих на их растворимость, коэффициенты диффузии и термодиффузии и др.

Вариация растворимости фуллеренов в органических средах определяется спецификой строения фуллереновых молекул. Слабо взаимодействуя в кристаллической решетке, они легко переходят в раствор, молекулы которого родственны по структуре пяти- и шестичленным циклам углеродного каркаса. Наиболее высокая растворимость фуллеренов в ароматических углеводородах и их производных [127,128]. Так с ростом числа метильных заместителей в молекуле растворителя π-π взаимодействия становятся эффективнее, что усиливает растворимость C_{60}, например, в о-ксилоле по сравнению с толуолом. Переход от бензола к дихлорбензолу ведёт к росту растворимости C_{60}, что отражает усиление взаимодействия C_{60} с молекулами растворителей за счет изменения полярности [129].

Высокая растворимость фуллеренов в соединениях, имеющих в своей структуре шестичленные углеродные кольца, может быть вызвана магнитным взаимодействием кольцевого тока [127], протекающего в молекуле растворителя, с соответствующим током в молекуле фуллерена. Удельная поверхностная энергия этого взаимодействия того же порядка, что и энергия взаимодействия между соседними молекулами фуллеренов в кристалле, поэтому тепловой эффект растворимости фуллеренов относительно невелик. Магнитное поле, вызванное внутримолекулярным кольцевым током в шестичленном фуллереновом кольце,

ориентирует молекулу ароматического соединения таким образом, что ток внутри этой молекулы оказывается направленным навстречу току фуллеренового кольца. Энергия магнитного взаимодействия этих токов определяет положительный тепловой эффект растворения молекулы фуллерена.

Экзотическая структура предопределяет также и другие аномальные аспекты поведения фуллеренов в растворах. В состоянии термодинамического равновесия, при достаточно высокой концентрации фуллеренов, подавляющая часть растворенного вещества находится в виде молекулярных кластеров, причем наряду с малыми кластерами (~10 молекул) возможно образование крупных агрегатов (до сотен тысяч молекул), характерное время роста которых исчисляется месяцами. В этой связи растворы фуллеренов демонстрируют ряд особенностей, таких как нелинейная оптическая восприимчивость, сольватохроматический эффект, немонотонное температурное поведение растворимости [130]. Нагрев органических растворов C_{60} от 190 K до 260 K ведет к увеличению числа молекул в малом кластере до значения ~ 11, которое остается почти неизменным вплоть до максимума температурной зависимости растворимости при 280 K. Наблюдаемое далее с нагреванием снижение растворимости вызвано термической диссоциацией кластеров до свободных молекул.

Образование кластеров C_{60} изучено в неполярных ароматических растворителях, таких как бензол [131] и толуол [132]. При концентрациях, близких к пределу растворимости, агрегаты растут экспоненциально во времени, но легко разрушаются при механическом перемешивании раствора. Показано, что агрегирование C_{60} в ароматическом растворителе о-ксилоле [133] аналогично таковому в неполярном растворителе CS_2. Методом туннельной электронной микроскопии установлено, что в CS_2 образуются аморфные агрегаты C_{60}, фрактальный размер которых растет с увеличением доли фуллерена до некоторой критической величины. Установленный из рассеяния нейтронов видимый радиус инерции фуллерена C_{60} в CS_2 (r_G = 0.391 нм) превышает его геометрический радиус (r = 0.348 нм). Это указывает на образование одинарного слоя молекул растворителя на поверхности углеродного кейджа [134]. Наблюдается также снижение скорости диффузии фуллерена, которая тормозится сольватной оболочкой фуллерена. По мере роста количества фуллеренов в растворе, в более крупных кластерах слабые ван-дер-ваальсовых силы становятся достаточными для стабилизации кластеров, на поверхности которых фуллерены интенсивно взаимодействуют с растворителем.

С увеличением полярности среды в чистых растворителях и бинарных смесях растворителей наблюдается пороговый характер образования кластеров [135]. Так в чистом бензилацетате (ε =13,1) фуллерен C_{60} образует кластеры, когда его концентрация превышает некоторую критическую величину (~ 200 мкМоль/л), тогда как в смесях растворителей C_{60} подвергается агрегированию только при $\varepsilon \geq 13$.

Явления кластеризации наблюдали также и для C_{70} в смесях растворителей по данным оптического поглощения, флуоресценции, рассеяния света [136]. Стабильные агрегаты имели размеры в диапазоне 100-1000 нм. Для C_{70} порог полярности среды $\varepsilon \geq 30$ [137] оказался выше, чем для C_{60}. За кластеризацию были ответственны π-π взаимодействия между растворителем и C_{70}, как и в случае C_{60}, а концентрация играла роль ключевого параметра, управляющего агрегированием.

Интересен факт, что растворенные фуллерены способны структурировать ароматические растворители. Установлено, что C_{60} даже при низком содержании ($\geq$ 0,0001 % масс.) в ароматическом растворителе (бензол, толуол, о-ксилол) возмущает ближний порядок в упаковке молекул, разрыхляя исходную структуру (эффект снижения плотности). При содержании фуллерена выше критической величины C* ~ 0,01 % масс. на поверхности молекулы формируются протяженные колоннообразные структуры из молекул растворителя, т.е. организующее действие фуллерена на среду распространяется на десятки нанометров [138].

Если фуллерен увеличивает наведенный дипольный момент среды за счет своей высокой поляризуемости, формирование столбчатых структур будет уменьшать индуцированный дипольный момент из-за необходимости деформировать или разрушать столбцы в электрическом поле. Наличие столбчатых структур и большого свободного объема уменьшает значение концентрации фуллерена, при котором происходит инверсия концентрационного хода диэлектрической проницаемости. В случае растворов фуллерена C_{60} в бромбензоле и орто-дихлорбензоле, молекулы которых являются низко симметричными, даже в отсутствии внешнего поля фуллерены обладают отличными от нуля дипольными моментами. При включении поля на электронную поляризацию налагается наведенная дипольная, а также частично ориентационная поляризация [139]. Конкурирующим влиянием суммарного поляризационного эффекта и формирования столбчатых структур, при некотором преобладании первого над вторым, может быть объяснена наблюдаемая в эксперименте тенденция увеличения диэлектрической проницаемости растворов фуллеренов.

Кластеризация фуллеренов изучалась методами рассеяния света, рентгеновских лучей, нейтронов, с помощью оптического поглощения [137, 140-143]. Сочетание методов динамического, статического рассеяния света, и рассеяния нейтронов позволяет изучить кинетику роста агрегатов в растворе, установить связь между массой и линейным размером кластера (фрактальную размерность). В качестве примера можно привести работу [144], в которой анализировали рост фрактальных структур фуллеренов C_{60} в бензоле и наблюдали образование агрегатов с фрактальной размерностью ~ 2,1 за времена $\leq$ 100 суток (рис. 21).

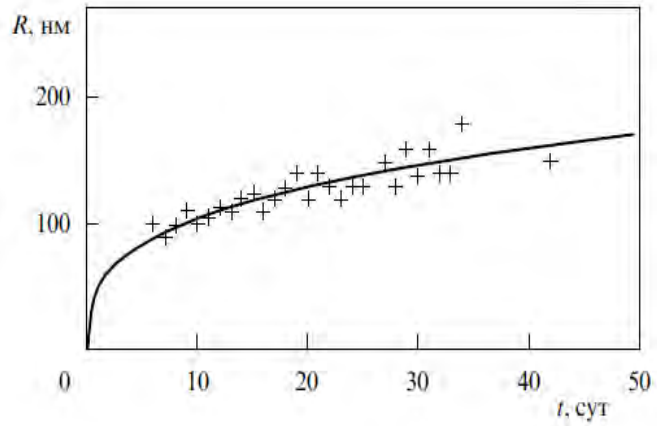


Рисунок 21 – Зависимость гидродинамического радиуса фрактального кластера C_{60} от времени роста в растворе бензола. Линия - результат аппроксимации [144]

Строение фуллереновых кластеров может быть описано с помощью различных моделей [145]. Использование капельной модели позволило объяснить зависимости коэффициента диффузии и оптических свойств C_{60} от концентрации и экстремальный характер температурной зависимости растворимости C_{60}. Термодинамический подход, основанный на капельной модели кластера, позволяет с общих позиций описать особенности поведения фуллеренов в растворах и предсказать некоторые эффекты, такие как концентрационная и температурная зависимости коэффициентов диффузии и термодиффузии фуллеренов в растворах, концентрационная зависимость теплоты растворимости фуллеренов. С использованием модели нуклеации, объясняющей существование стабильных кластеров фуллеренов во времени, стал возможен количественный учет агрегации и осаждения крупных кластеров C_{60} в сероуглероде [146].

При описании кинетики кластеризации фуллеренов в растворах необходимо принимать во внимание фрактальную размерность образующихся структур, а также вероятность связывания молекул и их кластеров при сближении. С этой целью используются простые модели, основанные на предположении о неизменности значения фрактальной размерности кластера в процессе его роста [147-149]: DLA (диффузионно-ограниченная агрегация) и RLA (реакционно-ограниченная агрегация) и др. В работе [127] рассмотрены основные характеристики описанных моделей, их преимущества и недостатки.

Модель DLA является простейшей для описания роста фрактальной структуры в результате связывания частиц сравнимых размеров, под которыми в данном случае понимаются молекулы фуллеренов и их малые агрегаты.

Если считать, что константа скорости этого процесса k не зависит от размеров образующихся структур, то кинетику роста фрактальных кластеров со средним числом частиц n можно описать простым уравнением

$dn/dt = N_0k.$ (1)

Здесь скорость роста кластера пропорциональна начальной концентрации частиц N_0. В рамках модели DLA радиус фрактального кластера со средним со средним числом частиц n растет во времени по степенному закону

$R = r_0(N_0kt)^{1/D}.$ (2)

Применительно к данным рис. 21, время, необходимое для увеличения радиуса фрактального кластера в 500 раз, составит ~ 1 с, что на шесть порядков отличается от результатов измерений. Поэтому модель DLA мало пригодна для интерпретации данных эксперимента.

Другая DLA-модель также предполагает рост кластера в результате прилипания к нему отдельных частиц (молекул фуллеренов, небольших агрегатов), но с учетом изменения концентрации свободных частиц. При этом исходная концентрация молекул фуллеренов в растворе N_0 и средняя концентрация N_c растущих во времени кластеров считаются не зависящими от времени. В этом приближении среднее число агрегации для кластеров подчиняется уравнению,

$dn/dt = (N_0 – nN_c)k$. (3)

Здесь скорость роста больших фрактальных кластеров не зависит от вида функции распределения малых кластеров по размерам. Уравнение (3) с начальным условием n (t = 0) = 1

имеет решение:

$$t = \frac{1}{k_0 N_c (1-\frac{1}{D})} \int_1^n \frac{dn^{1-1/d}}{n-n}, \quad (4)$$

где n = N_0/N_c — максимально достижимое число частиц в кластере.

Для структуры типа линейной гауссовой цепи D = 2:

$$\frac{n}{n}^{1/2} = \frac{R}{R_m} = \frac{exp\ \frac{t}{\tau\ \overline{n}} - 1}{exp\ \frac{t}{\tau\ \overline{n}} + 1}, \quad (5)$$

где $R_m = \overline{n} r_0$ – максимально достижимый радиус кластера; $\tau = (N_0k)^{-1}$– время роста кластеров.

Согласно выражению (5) характерное время роста кластера составляет ~ $\tau(\boldsymbol{n})^{1/2}$. Однако и этот вывод не согласуется с данными на рис. 21.

Альтернативная модель роста фрактальных кластеров основана на концепции реакционно-ограниченной агрегации (RLA), при которой связывание при сближении частиц происходит с низкой вероятностью $\gamma << 1$, и для образования пары они должны испытать большое число столкновений. Уравнение, описывающее кинетику роста кластеров в рамках модели RLA, имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma N_0 \sqrt{\frac{T}{2\pi\mu}} 4\pi (R_1 + R_2)^2, \quad (6)$$

где R_1, R_2 — радиусы сближающихся частиц, μ — их приведенная масса. Усреднение по функции распределения кластеров по размерам даёт уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = J_\gamma N_0 \sqrt{\frac{T}{2\pi\mu m_0}} 4\pi r_0^2 n^{\frac{2}{D}-\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

где $\boldsymbol{r_0}$ - радиус частицы (молекулы фуллерена), $\boldsymbol{m_0}$ – её масса. Безразмерный коэффициент J зависит от вида функции распределения кластеров по размерам и фрактальной размерности кластера D. Так, $J = 6{,}8$ для случая $D = 2$ и простейшего вида такой функции

$$f \approx exp\left(-\frac{n}{n_0}\right), \quad (8)$$

где $\boldsymbol{n_0}$ — среднее число частиц в кластере.

В результате интегрирования ур. (7) получается радиус кластера

$$R = r_0 \left(8\pi\gamma N_0 J\right)^{\frac{3}{2}-\frac{2}{D}} \left(\sqrt{\frac{T}{2\pi m_0}} r_0^2 t\right)^{2/(3D-4)}, \quad (9)$$

Согласно модели RLA идет неограниченный рост радиуса кластера со временем, что явно расходится с экспериментальной кривой (рис. 21).

В непосредственном виде модель RLA неприменима для описания роста фрактальных кластеров фуллерена в растворе. Однако соответствие между расчетом и данными относительно роста фрактальных кластеров может быть достигнуто при модификации модели RLA, учитывая зависимость вероятности слипания от размера кластера.

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{r_0}{R}\right)^{\alpha}, \quad (10)$$

$$R = r_0 \left(4\pi\gamma_0 N_0\right)^{\frac{3}{2}+\frac{\alpha}{2}-\frac{2}{D}} \left(\sqrt{\frac{T}{2\pi m_0}} r_0^2 t\right)^{4/(6D+2\alpha D-8)}, \quad (11)$$

Дальнейшая модификация RLA-модели предполагает учет изменения фрактальной размерности кластера во времени при заполнении больших полостей внутри кластера. По-видимому, учет этого фактора позволит преодолеть противоречия между расчетными и экспериментальными данными. Однако для надежного установления вида указанной зависимости необходимы детальные экспериментальные исследования.

Результаты разных экспериментов противоречивы и дают сильный разброс размеров кластеров фуллеренов в растворах. Это расхождение может быть устранено, если учесть обнаруженный в работе [150] бимодальный характер распределения кластеров по размерам. Очевидно, кластеры небольших размеров образуются за малые времена, когда устанавливается их квазиравновесное распределение по размерам, качественный вид которого может быть установлен с помощью капельной модели кластера. Крупные кластеры, имеющие фрактальную структуру, создаются в ходе медленной агрегации. Характерное время их образования на

начальной стадии роста составляет десятки секунд, в дальнейшем увеличивается пропорционально квадрату поперечного размера кластера. Как следует из анализа экспериментальных данных, такие структуры легко разрушаются при встряхивании раствора [127].

Из проведенного анализа ясно, что агрегирование в растворах является неотъемлемым фундаментальным свойством фуллеренов, существующих в особом «кластерном» состоянии в органических и водных растворителях. Наибольший интерес представляют водные растворы в перспективе биомедицинского применения фуллеренов и производных.

1.7 Фуллерены и фуллеренолы в водных системах

Водные системы фуллеренов и эндофуллеренов это растворы функционализированных фуллеренов (например, фуллеренолов) и водные дисперсии. Сложности функционализации и сопутствующие изменения физико-химических свойств фуллеренов и ЭМФ мотивируют поиск способов получения водных дисперсий исходных (немодифицированных) фуллеренов, в частности, путем переноса из органических растворителей в водную среду. Подчеркнем, что наличие агрегатов в органической фазе напрямую влияет на процессы образования дисперсий в воде [151]. Известны четыре группы способов получения дисперсий немодифицированных фуллеренов в воде без стабилизаторов [152]:

1) Физическая конденсация - замена растворителя: получение водной дисперсии последовательным разбавлением бензольного раствора тетрагидрофураном (ТГФ, THF)(thf/nC_{60}), толуолом (TTA/nC_{60}), этанолом (EthOH/nC_{60}), ацетоном и водой. Органический растворитель вытесняется пропусканием азота и испарением.

2) Физическая конденсация - экстракция (son/nC_{60}): перенос C_{60}и C_{70} из толуольного раствора в воду при помощи ультразвукового воздействия, удаление крупных частиц фильтрованием (размер пор 0.22 мкм).

3) Химическая конденсация: получение гидрозоля фуллерена (частицы ~ 10 нм) путем окислительной реакции. При этом моноанион фуллерена, полученный электрохимическим восстановлением, вводится в воду из раствора в тетрагидрофуране. Гидрозоль коагулируют под действием NaOH, HCl, NaCl, $BaCl_2$, последующая пептизация при помощи ультразвука ведет к увеличению размера частиц.

4) Диспергационный способ (aqu/nC_{60}.): перемешивание твердого образца C_{60}, C_{70} с водой в различных режимах, при 40 ^{o}C, в течение длительного времени (до нескольких месяцев) с образованием сравнительно крупных частиц дисперсной фазы. При этом могут сохраняться фрактальные структуры после испарения растворителя.

Водные дисперсии фуллеренов получают также посредством растирания твердого препарата в агатовой ступке [153] с последующим ультразвуковым воздействием на раствор со стабилизирующей добавкой. Для стабилизации частиц дисперсной фазы используют гуминовые кислоты [154], сывороточный альбумин человека [155], поливинилпирролидон, додецилсульфат натрия [156] и др.

Отдельную группу образуют водные системы на основе ЭМФ и производных. Такие молекулы обладают высоким биомедицинским потенциалом (контрастирующие агенты в МРТ) [157], способны ассоциировать с ДНК, поверхностно-активными веществами, липидами, формировать кластеры в буферных растворах [158].

Способы экстракции и стабилизации прямо влияют на получаемые в воде дисперсии: варьируются размеры, структура, склонность к агрегации частиц дисперсной фазы, устойчивость дисперсии в целом. Диапазон размеров кластеров немодифицированных фуллеренов настолько широкий (10-1000 нм), что затрудняет использование дисперсий в биомедицине. Растворы пустых фуллеренолов характеризуются более узким распределением агрегатов по размерам, что видно на примере фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$ и $C_{60}(OH)_{12}(ONA)_2$ в водных растворах, изученных методом фракционирования наночастиц в потоке (FFF) и с помощью просвечивающей электронной микроскопии (TEM) [159]. Размер агрегатов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$ со средней степенью гидроксилирования варьировался от 1,8 нм (0,001M NaCl) до 6,7 нм (0,1M NaCl), а фуллеренол, имевший только 12 гидроксильных групп, $C_{60}(OH)_{12}(ONA)_2$ формировал крупные кластеры (50-250 нм).

Для эндофуллеренолов склонность к агрегированию имеет непосредственное практическое значение: водорастворимые производные парамагнитных эндофуллеренов существенно увеличивают контрастность МРТ-изображения в сравнении с хелатными комплексами металлов за счет ускорения спиновой релаксации протонов воды вокруг эндофуллеренолов [160]. Агрегирование эндофуллеренолов усиливает указанный эффект. Парамагнитные фуллеренолы в водных растворах создают агрегаты с морфологией, зависящей от концентрации фуллеренолов и солевого фона. Изменения pH способны вызвать переход от глобулярных агрегатов к цепным структурам. Характер упорядочения зависит от дипольных взаимодействий частиц, обладающих электрическими и магнитными моментами [161,162].

В работе [163] изучено образованию кластеров в водных растворах $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ и $Gd@C_{60}(OH)_x$ в зависимости от концентрации, температуры и pH-фактора. С помощью трансмиссионной электронной микроскопии (TEM), динамического (DLS) и статического рассеяние света (SLS) обнаружено, что оба соединения при pH = 9 образуют кластеры размерами 30-90 нм, слабо зависящими от концентрации и температуры. При снижении pH размеры агрегатов растут, достигая гидродинамических диаметров 600-1000 нм

при pH = 5, причем силы, стабилизирующие агрегаты, слабее для молекул $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]$, чем для $Gd@C_{60}(OH)_x$. Гидродинамические диаметры агрегатов $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ и $Gd@C_{60}(OH)_x$ в зависимости от изменения параметров систем приведены на рис. 22.

Установлено, что размер агрегатов гидрокси-производной эндофуллерена гадолиния $Gd@C_{60}(OH)_x$ сильнее зависит от pH, чем это наблюдается для $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$. Данные демонстрируют бимодальные распределения агрегатов по размерам для $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ и $Gd@C_{60}(OH)_x$. Для $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ с уменьшением концентрации размеры агрегатов снизились, но для $Gd@C_{60}(OH)_x$ подобных изменений не обнаружено. Эта разница в поведении двух систем объясняется различиями внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий для двух типов фуллеренолов. Так агрегаты $Gd@C_{60}(OH)_x$ менее подвержены влиянию изменений концентрации и температуры, но сильнее зависят от фактора pH (рис.22).

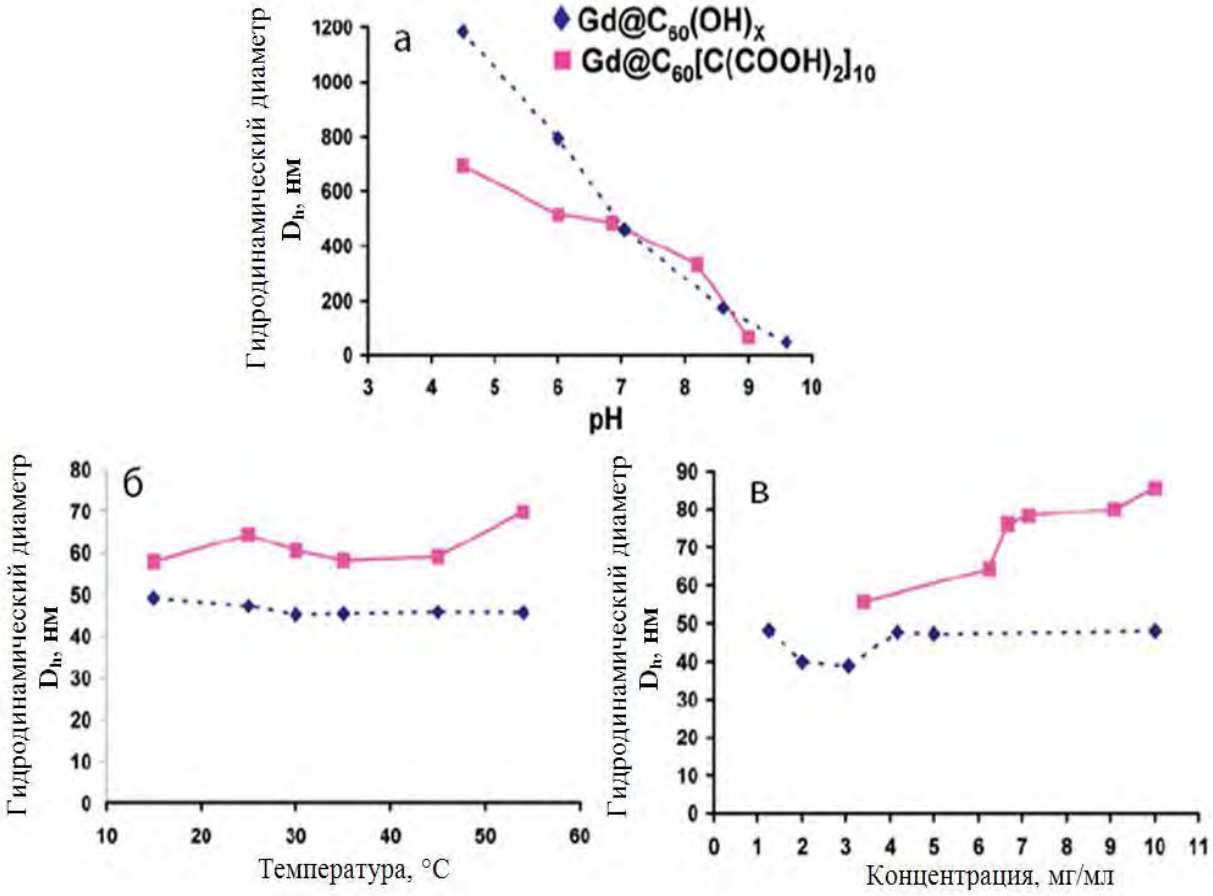


Рисунок 22 - Средний гидродинамический диаметр агрегатов $Gd@C_{60}(OH)_x$ и $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ в водном растворе как функция pH (C = 5 мг/мл, 25°C) (а), температуры (C = 5 мг/мл и pH = 9) (б), концентрации (pH = 9.0, 25 °C) (в)

Для МРТ-контрастирующего агента $Gd@C_{82}O_6(OH)_{16}(NHCH_2CH_2COOH)_8$ (AAD-EMF) также обнаружена pH-зависимость размера агрегатов в водном растворе [164]. Данный объект интересен тем, что содержит длинноцепочечные функциональные группы ($-NHCH_2CH_2COOH$)

и ОН-группы. За счет водородных связей в растворе AAD-EMF (pH = 2) образуются агрегаты размером ~ 30 нм, которые затем создают крупные частицы (гроздья). В нейтральной среде (pH = 7) наблюдается узкое распределение агрегатов по размеру (30 нм) при дальнейшем их связывании в димеры (триммеры). Структурирование растворов также происходит за счет водородных связей, но отталкивание заряженных групп $-N^{+}H_2-CH_2CH_2COO^{-}$на поверхностях агрегатов подавляет рост структур из агрегатов AAD-EMF. При pH = 9 кластеризация AAD-EMF сопровождается ростом кристаллов размерами от 30 до 2000 нм. Ассоциация через водородные связи между гидроксильными группами AAD-EMF подавляется добавкой NaOH. Цепочки в AAD-EMF диссоциируют с образованием анионов $NHCH_2CH_2COO^{-}$ и связываются катионами Na^{+}. Это вызывает неравномерное распределение электронной плотности в молекуле. Возникающие дипольные взаимодействия между молекулами AAD-EMF ведут к образованию крупных частиц.

Возвращаясь к вопросу о действии парамагнитных фуллеренолов на спиновую релаксацию протонов воды, следует понять, насколько её молекулы могут быть локализованы у поверхностей фуллеренолов (агрегатов). Чтобы получить такую информацию, авторами [163] были проведены ЯМР-измерения ^{17}O продольной и поперечной скоростей релаксации для $Gd@C_{60}(OH)_x$ и $Gd@C_{60}[C(COOH_xNa_{1-x})_2]_{10}$ в агрегированном и молекулярном растворах (рис. 23). Разрушение агрегации достигалось добавлением 75-100 эквив. фосфата натрия в растворы эндофуллеренолов.

Для агрегированных систем поперечные скорости релаксации оказались существенно выше продольных, но эта разница почти свелась к нулю для дезагрегированных растворов. Большое различие между $1/T_2$ и $1/T_1$ свидетельствует о локализации молекул воды внутри фуллереновых агрегатов в согласии с результатами [165,166]. Разница между поперечной и продольной ^{17}O скоростями релаксации в случае $Gd@C_{60}(OH)_x$ (рис. 23а,б) намного больше, чем для $Gd@C_{60}[C(COOH_yNa_{1-y})_2]_{10}$ (рис. 23в,г). Следовательно, в агрегатах $Gd@C_{60}(OH)_x$ намного больше локализованных молекул воды, увеличивающих контрастирующую способность Gd@C$_{60}$(OH)x относительно $Gd@C_{60}[C(COOH_yNa_{1-y})_2]_{10}$.

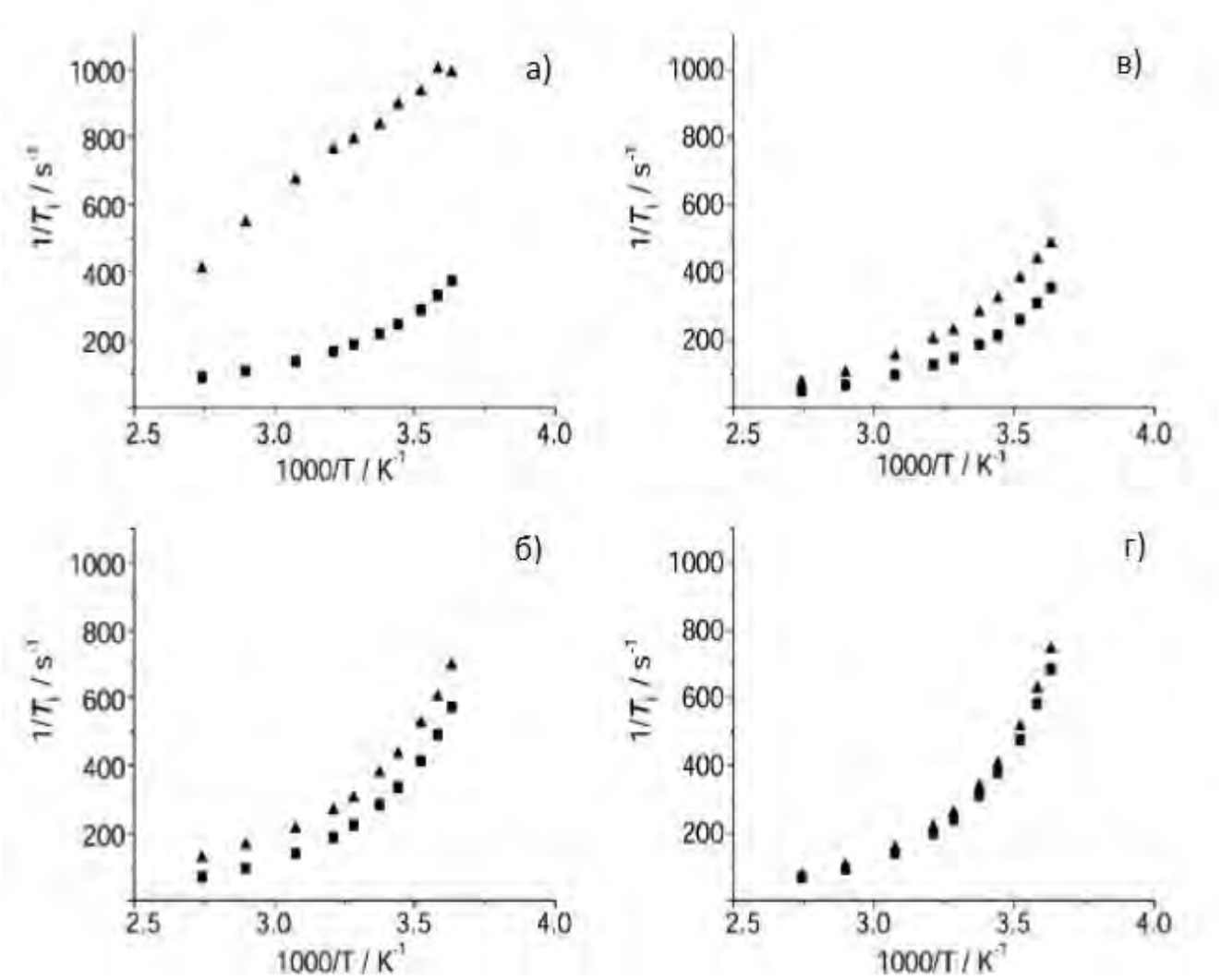


Рисунок 23 - Зависимость продольной и поперечной ^{17}O скоростей релаксации при B = 9.4 T от обратной температуры. Слева: $Gd@C_{60}(OH)_x$ в исходной (а) и дезагрегированной (б) форме; справа: $Gd@C_{60}[C(COOH_yNa_{1-x})_2]_{10}$ в исходной (в) и дезагрегированной (г) форме.

В литературе сообщены скорости релаксации для различных производных $Gd@C_{82}$. Например, для различных производных $Gd@C_{60}$ и $Gd@C_{82}$ известны значения релаксивностей от 1 до 100 $мМ^{-1}с^{-1}$ в различных полях [167-169], для производной типа $Sc_2GdN@C_{80}O_m$ 20,7 $мМ^{-1}с^{-1}$ (14,1 T) $(OH)_n$ [170], а для соединения Gd-BOPTA известно значение 10,9 $мМ^{-1}с^{-1}$ (0,2 T) [171]. Релаксивности производных ЭМФ гадолиния (табл. 1) наиболее высокие среди подобных величин для МРТ-контрастирующих агентов.

Таблица 1 – Сравнение релаксивностей ($мМ^{-1}с^{-1}$на мМ ионов гадолиния) [172]

Соединение	Релаксивность (r_1/r_2) $мМ^{-1}с^{-1}$		
	0,35 Т/15 МГц	2,4Т/100 МГц	9,4 Т/400 МГц
$Gd@C_{82}(OH)_x$	-	-	47/-
$Gd@C_{82}(OH)_x$	20/- (0,47 Т)	-	-
$Gd@C_{82}(OH)_{40}$	67/79 (0,47 Т)	81/108 (1,0 Т)	31/131 (4,7 Т)
$Gd@C_{82}(OH)_{16}$	-	-	19,3/44,9 (4,7Т)
$Gd@C_{82}O_2(OH)_{16}[C(PO_3Et_2)]_{10}$	37/42	39/68	20/74
$Gd@C_{82}O_6(OH)_{16}(NHC_2H_4COOH)_8$	16/-	-	-
$Gd@C_{60}(OH)_x$	-	83,2/- (1,5 Т)	-
$Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$	4,6/- (0,47 Т)	24,0/- (1,5 Т)	-
$Sc_2GdN@C_{80}O_m(OH)_n$	-	-	20,7/- (14,1 Т)
$ScGd_2N@C_{80}(OH)_{\sim 26}(CH_2CH_2COOM)_{\sim 16}$	51/68	69/94	25/77
$Gd_3N@C_{80}Peg5000(OH)_x$	34/48	48/74	11/49
$Gd_3NC_{80}R_x$, $R=N(OH)(CH_2CH_2O)_6CH_3$	68/79 (0,47 Т)	-	-
Gd-BOPTA (in Human blood plasma)	10,9/- (0,2 Т)	7,9/- (1,5 Т)	5,9/- (3,0 Т)
MS-325 (in Human blood plasma)	53,5/- (0,47 Т)	-	-
Gd-DTPA BMA	-	4,1/4,7	-

Для характеризации МРТ-контрастирующих агентов также используется профиль ядерно-магнитной релаксационной дисперсии (NMRD), при этом релаксивность измеряют как функцию магнитного поля. Так, в работе [173] были измерены ^1H ЯМР-профили для водорастворимого фуллеренола $Gd@C_{60}(OH)_x$ (рис. 24) и $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$.

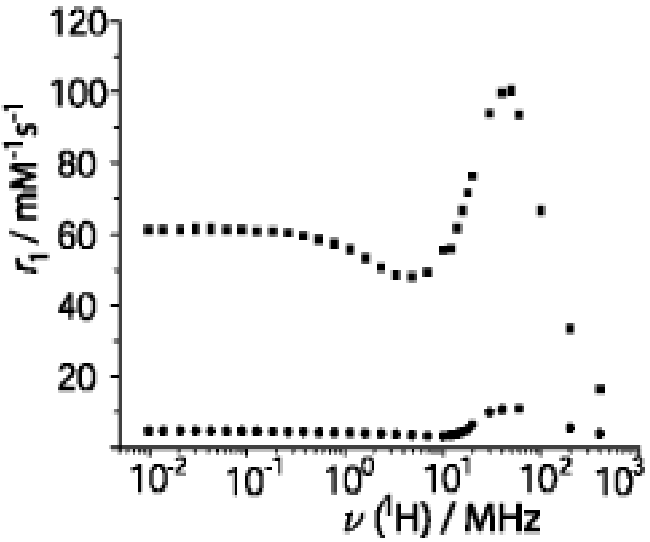


Рисунок 24 - ^{1}H ЯМР-профили $Gd@C_{60}(OH)_x$в воде (верхние точки) и в 100 мМ фосфатном буферном растворе (нижние точки); pH 7.4 и 25 °C (содержание гадолиния c_{Gd} = 0.5 мМ).

При всех магнитных полях скорость релаксации r_1 фуллеренола $Gd@C_{60}(OH)_x$ (как и $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$) заметно ниже в 100 мМ фосфатном буферном растворе, чем в чистой воде (pH ~ 3). Авторы полагают, что дезагрегатирование, кроме ослабления вращательной временной магнитной корреляции, приводит также к изменению других параметров, влияющих на релаксивность - электронной релаксации, протонного обмена между парамагнитным центром и объемом.

Зависимость между протонной релаксивностью и pH-фактором растворов фуллеренолов гадолиния установлена в работах [122,160,174]. Изучение производных $Gd@C_{60}(OH)_x$ и $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ проведено для оценки взаимодействия между агрегированными эндофуллеренолами и физиологически агентами на примере альбумина человеческой сыворотки (HSA) (4.5%) в фосфатно-буферном соляном растворе (PBS; pH = 7.4), когда измеряли релаксивности на частоте 60 МГц. Как показывает рис. 25, выше определенной концентрации фосфата релаксивности выходят на плато, что означает прекращение кластеризации и переход к молекулярному раствору. Число фосфатных эквивалентов для достижения максимума дезагрегирования зависит от природы функциональных групп: > 100 эквив. для $Gd@C_{60}$-$(OH)_x$ и > 75 эквив. для $Gd@C_{60}[C(COOH_yNa_{1-y})_2]_{10}$.

Присутствие других дезагрегирующих солей, например NaCl [173], в растворах $Gd@C_{60}(OH)_x$, также ведет к понижению гидродинамического диаметра (от 810 до 121 нм) и спаду релаксивности от 83.2 до 31.6 $мМ^{-1}с^{-1}$ при 37 °C и 60 МГц. В этой связи, следует

учитывать, что синтетические методы получения производных ЭМФ, также включают использование солей, которые могут оставаться в образце после очистки.

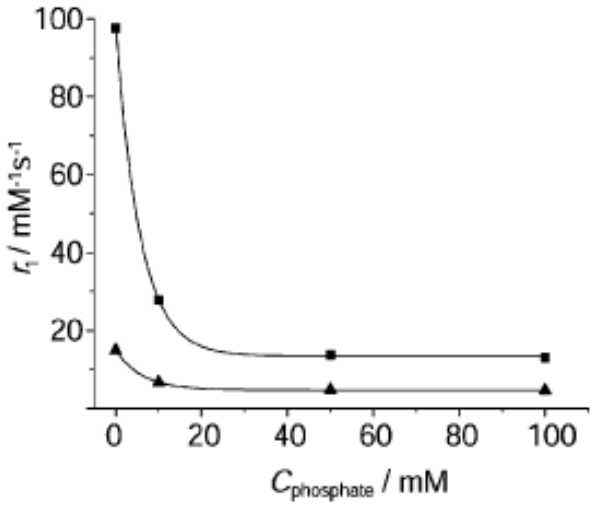


Рисунок 25 - ^{1}H релаксивности Gd@$C_6$0$(OH)_x$(1) ($c_{Gd(III)}$ = 0.499 мМ) и Gd@C_{60}[C$(COOHyNa_{1-x})_2]_{10}$ (2) (c_{Gd}(III) = 0.665 мМ) при переменных концентрациях фосфата натрия, pH 7.4, 25 °C, 60 МГц.

Таким образом, установлено влияние количества и природы солей в водных системах на релаксивность и другие свойства различных прототипов МРТ-агентов. При этом вследствие pH-зависимостей агрегирования, эндофуллеренолы гадолиния способны служить pH-чувствительными МРТ-контрастирующими агентами при диагностике опухолей и артериальных тромбов с пониженными значениями pH относительно здоровой ткани [175]. При агрегации, наблюдаемой для производных фуллеренов, тип лиганда, изменения pH-фактора и присутствие солей регулируют характер структурирования и размеры агрегатов.

Структурирование водных растворов эндофуллеренолов несет в себе положительные моменты. Бессолевые растворы контрастирующих агентов на основе производных Gd@C_{82} в потоке крови будет присутствовать, преимущественно, в агрегированной (высокорелаксивной) форме в течение стандартного МРТ-обследования. При этом биологические жидкости, являющиеся в значительной степени солевыми растворами высокой концентрации, способны корректировать поведение фуллереновых агрегатов, что важно для целевой доставки лекарств с помощью фуллеренов-носителей. Изучение кластеризации необходимо не только для разработки МРТ-контрастирующих агентов на базе эндофуллеренов гадолиния, но в целом для биомедицинских применений фуллеренов.

Глава 2. Объекты и методы исследования

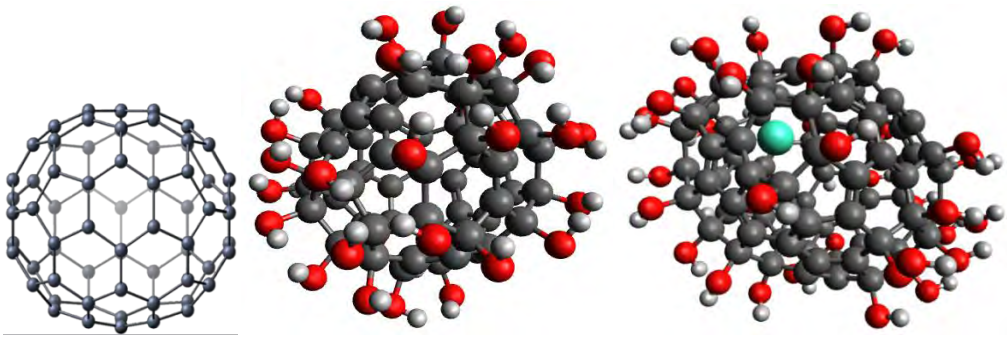
2.1 Объекты исследования

Объектами исследования настоящей работы являются:

1. Фуллерены и фуллеренолы $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$ (рис.26а,б). Получение высокочистых гидроксилированных образцов $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$ проводили по методике, использующей двухфазную реакцию водного раствора щелочи и фуллеренов (C_{60} – 99,5 %; C_{70} – 99,5 %) в орто-ксилоле с применением межфазного катализатора. Результаты анализа образцов $C_{60}(OH)_x$, $C_{70}(OH)_x$ методами ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждали наличие гидроксильных групп. По растворимости образцы можно отнести к фуллеренолам низкой или средней степени гидроксилирования.

2. Высокочистые образцы $Gd@C_{82}$ получали электродуговым методом и экстрагировали из сажи растворителями различной полярности - орто-ксилолом и N,N-диметилформамидом (ДМФА). Затем путем перевода из ДМФА в орто-ксилол проводили хроматографическое выделение и окончательную очистку $Gd@C_{82}$. В итоге образцы представляли собой растворы в орто-ксилоле с концентрацией ~ 0,3 мг/мл.

3. Гидрокси-фуллеренолы $M@C_{82}(OH)_X$ (X = 38-40) (доля в образцах ~ 80 % масс., остальное - фуллеренолы $C_{60}(OH)_X$) (M = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm) (рис. 26в). Прекурсорами при их получении являлись эндофуллерены $M@C_{2n}$ в составе смеси (80 % металлоуглеродной компоненты и 20 % пустых фуллеренов C_n, из них 80 % по массе - молекулы C_{60}), полученной электродуговым способом с последующей экстракцией из фуллеренсодержащей сажи диметилформамидом с добавлением катализатора.



а) б) в)

Рисунок 26 - Углеродные и металлоуглеродные структуры: (а) - молекула фуллерена C_{60}, гидрокси-производные $C_{60}(OH)_{30}$и эндофуллерена $Gd@C_{82}(OH)_{40}$(б,в)

2.2 Методы исследования

2.2.1 УФ-спектроскопия

Спектральные методы используют эффекты поглощения электромагнитного излучения, что выражается в ослаблении интенсивности пропущенного веществом излучения на разных длинах волн. Энергия излучения, поглощаемого раствором вещества, расходуется на возбуждение валентных электронов с переходом атомов (молекул) в возбужденное состояние. Энергия перехода (E) между энергетическими уровнями в системе и длина волны поглощаемого света (λ) связаны соотношением Планка:

$$E = E_2 - E_1 = hc/\lambda \qquad (11)$$

где c - скорость света, h -постоянная Планка.

Полная энергия молекулы может быть представлена в виде суммы электронной $E_{эл}$, колебательной $E_{кол}$ и вращательной $E_{вращ}$ энергий:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ} \qquad (12)$$

Энергии принадлежат разным спектральным областям. Спектроскопия в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах изучает переходы между молекулярными уровнями электронов валентных оболочек атомов в молекулах. Энергии таких переходов лежат в диапазоне ~ 1 - 10 эВ, что соответствует длинам волн λ =100-800 нм. Такие спектры характеризует поглощение света органическими соединениями в ближней (200-400 нм) и видимой (400-800 нм) областях. УФ-спектр представляет собой зависимость интенсивности поглощения ε (или ее логарифма $lg\varepsilon$) от длины волны λ. Полосы УФ поглощения обычно очень широкие, т.к. каждому энергетическому уровню отвечают многочисленные подуровни, связанные с колебанием молекулы.

Длина волны, на которой происходит поглощение света веществом, зависит от наличия в нем определенных двойных связей и от их числа. Группы атомов (хромофоры), вызывающие поглощение в УФ и видимой областях спектра, содержат кратные связи или атом со свободной парой электронов (C=O, NO, N=N). Характер УФ спектра зависит не только от наличия хромофорных групп, но и от их взаимного расположения. При поглощении света валентные электроны исследуемой молекулы возбуждаются и переходят из основного в возбужденное состояние, происходит перемещение электронов со связывающих σ, π и несвязывающих n-молекулярных орбиталей (МО) на разрыхляющие σ^*, π^* МО. На рисунке 27 представлены четыре типа электронных переходов: $\sigma\rightarrow\sigma^*$, $n\rightarrow\sigma^*$, $n\rightarrow\pi^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$.

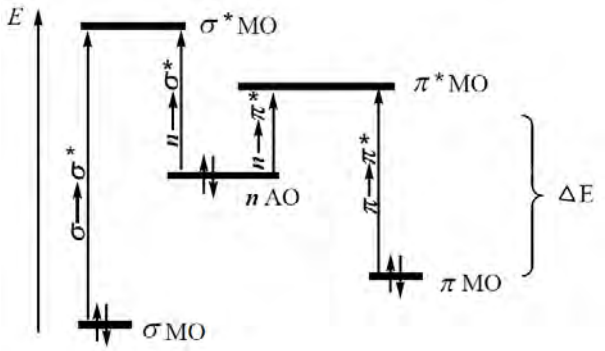


Рисунок 27 - Типы электронных переходов при поглощении света

Молекула поглощает только те кванты света, энергия которых равна разности энергий (ΔE) между орбиталями основного и возбужденного состояний. Наибольшая энергия требуется для осуществления $\sigma \rightarrow \sigma^*$ электронного перехода и для соединений только с σ-связями (С-С), поглощение происходит в области длин волн ниже 170 нм. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, характерные для ненасыщенных соединений, лежат в видимой и ближней УФ областях (200-800 нм). При смещении электронной плотности от электронодонорных групп молекулы к электроноакцепторным проявляются наиболее интенсивные полосы спектра, связанные с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ).

Мерой поглощения света или УФ излучения является молярная поглощательная способность вещества. В свою очередь, пропускание (T, %) – это отношению интенсивностей прошедшего через поглощающее вещество (I) и падающего на него (I_0) излучения,

$$T = I/I_0 \, 100\% \ . \qquad (13)$$

При прохождении света через среду его интенсивность $I(L)$ уменьшается с ростом толщины слоя L по экспоненциальному закону вследствие рассеяния и поглощения: $I = I_0 \exp(-kL)$, где κ - коэффициент ослабления данного вещества, I_0 – исходная интенсивность.

Для количественной характеристики поглощающих свойств вещества пользуются оптической плотностью $D = lg(I_0/I)$, равной десятичному логарифму величины, обратной пропусканию. Согласно закону Ламберта-Бугера-Бера величина D пропорциональна концентрации поглощаемого вещества (С) (моль/л), толщине поглощающего слоя l (см) и коэффициенту экстинкции ε (л/моль·см) или молекулярному коэффициенту поглощения,

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad (14)$$

При известной молярной концентрации по спектру можно рассчитать коэффициент экстинкции

$$\varepsilon = D/(c \cdot l) \qquad (15)$$

Каждому переходу между уровнями соответствует своя частота (полоса в спектре

поглощения), т.е. спектр поглощения это распределение интенсивности поглощаемой световой энергии по длинам волн (частотам) излучения. Спектры поглощения используют для определения концентрации веществ, изучения влияния условий среды и различных добавок на макромолекулы, определения параметров связывания при образовании комплексов.

При записи спектра в виде $T = f(\lambda)$ необходимо указывать условия, при которых был получен спектр (концентрация вещества, толщина поглощающего слоя). Закон Ламберта-Бугера-Бера точно выполняется для поглощения монохроматического света, обусловленного частицами одного типа. Отклонения от закона наблюдаются, например, при кислотно-основном равновесии и в системах, склонных к ассоциации молекул растворенного вещества между собой или с молекулами растворителя и т.д.

На рис.28 представлены оптические спектры для чистых фуллеренов C_{60} и C_{70}, растворенных в смеси тетрахлоруглерод - о-ксилол. Как видно на рис. 28, в спектральном диапазоне 320 - 675 нм фуллерен C_{60} имеет только один пик поглощения на длине волны 331 нм и в отличие от фуллерена C_{70} слабо поглощает в длинноволновой области спектра (выше 440 нм). Напротив, C_{70}, имеет хорошо квалифицируемые пики поглощения на длинах волн 331, 383 и 475 нм. Это позволяет проводить измерения концентраций фуллеренов C_{60} и C_{70} в растворе при их совместном присутствии.

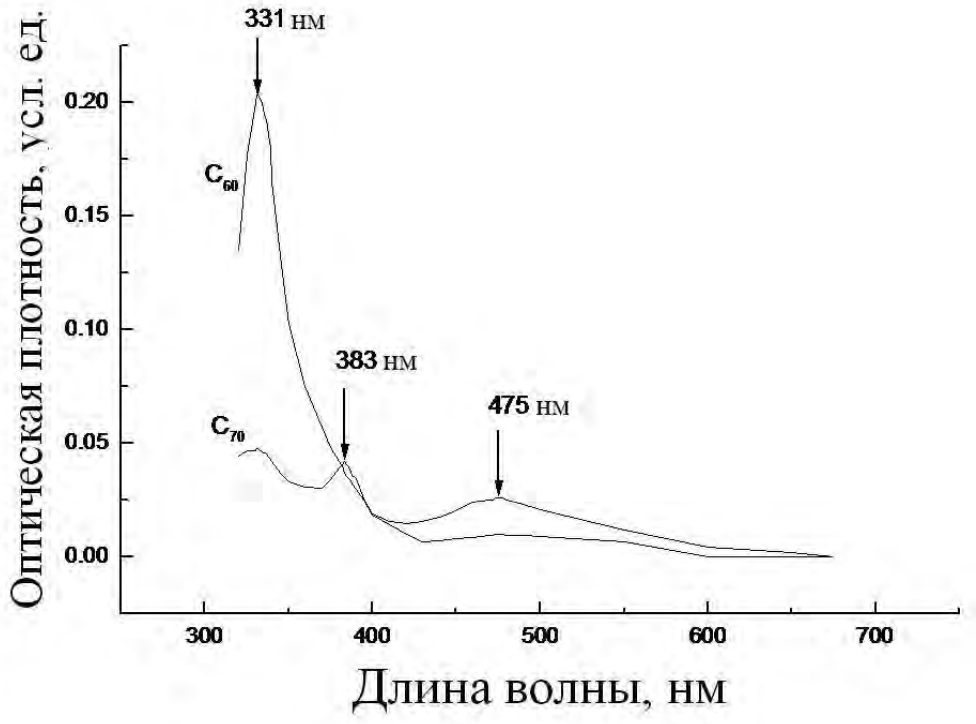


Рисунок 28 - Оптические спектры поглощения чистых фуллеренов C_{60} и C_{70} в смеси растворителей тетрахлоруглерод - о-ксилол (250:1)

Важно, что характерная для C_{60} полоса поглощения 330 нм видна только в спектрах растворов, приготовленных непосредственно перед измерением, а затем постепенно исчезает с течением времени из-за усиления молекулярной агрегации (рис. 29). Скорость изменения профиля поглощения зависит от концентрации раствора, из которого готовили объект исследования. Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения растворов C_{60} в МП весьма специфичны. Обычно при образовании сольватов C_{60} в различных растворителях наблюдается сдвиг края УФ-поглощения на величину ~ 0,1 эВ к более высоким энергиям по сравнению с индивидуальным C_{60}[176].

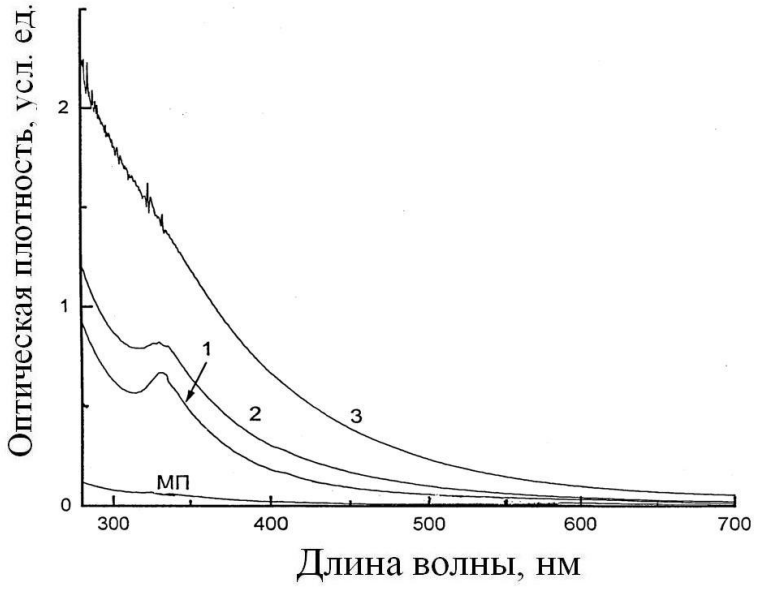


Рисунок 29 - Изменение во времени УФ-спектра поглощения раствора C_{60}в МП при концентрации 0.005 • 10^{-2}г• $см^{-3}$: 1- сразу после приготовления из раствора с исходной концентрацией 0.1 • 10^{-2}г• $см^{-3}$; 2- через 4 часа; 3- через 3 дня. МП - зависимость поглощения растворителя от длины волны света

Спектры оптического поглощения ряда индивидуально чистых эндометаллофуллеренов $M@C_{82}$ редкоземельных элементов, выделенных посредством двухступенчатой хроматографической очистки (рис.30) демонстрируют 3 характеристичных пика поглощения на длинах волн (630±3) нм, (986±26) нм, и (1406±5) нм [177]. Средние коэффициенты молярного поглощения в соответствующих положениях пиков составляют $(9,1\pm0,8)\cdot10^3$, $(3,2\pm0,7)\cdot10^3$ и $(2,2\pm0,3)\cdot10^3$ $М^{-1}см^{-1}$.

Таким образом, УФ - спектроскопия может быть информативна для индивидуально чистых фуллеренов и ЭМФ. Измерения должны проходить короткое время для идентификации искомых соединений и минимизации сдвигов максимумов поглощения. К недостаткам метода, ограничивающим возможности его использования, следует отнести наложение спектров и их недостаточную избирательность. В этом отношении колебательные спектры (инфракрасные и

комбинационного рассеяния) обладают более широкими возможностями, однако во многих случаях целесообразно использовать одновременно несколько спектральных методов.

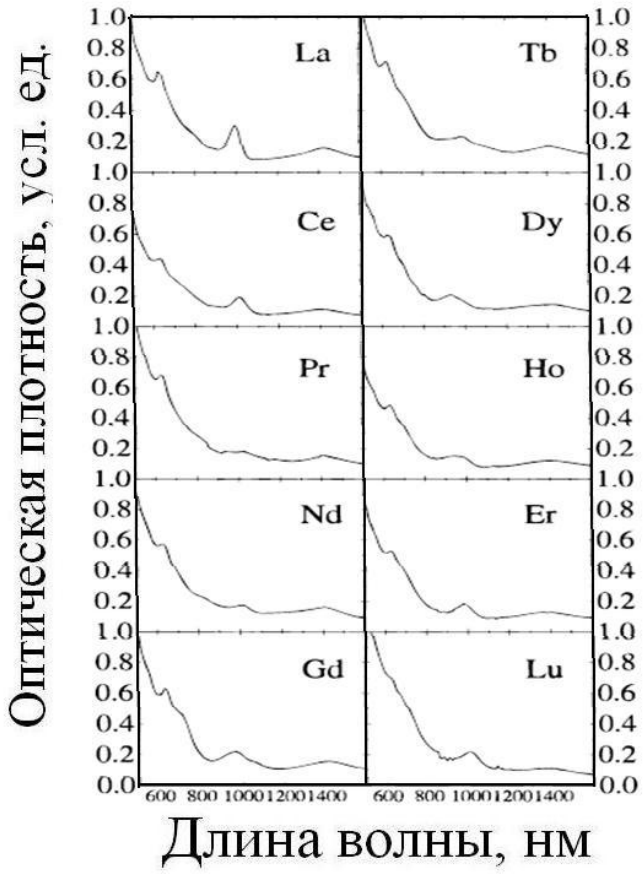


Рисунок 30 – Спектры поглощения $M@C_{82}$ в толуоле (концентрация $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

2.2.2 Инфракрасная спектроскопия

ИК спектры характеризуют поглощение света при прохождении через слой вещества. Диапазон волновых чисел (1/λ) ИК излучения 10-15000 $см^{-1}$ включает несколько областей: интервал 400-4000 $см^{-1}$ позволяет идентифицировать органические соединения; средняя ИК область подразделяется на область «отпечатков пальцев» (700-1500 $см^{-1}$) и область характеристических полос (1500-4000 $см^{-1}$). В области отпечатков пальцев (700-1500 $см^{-1}$) лежат полосы поглощения скелета органической молекулы, содержащей связи C-C, C-O, C-N, а характеристический спектр в этом интервале частот существенно изменяется при небольших различиях в геометрии молекул и позволяет идентифицировать структурные изомеры.

Внутримолекулярные взаимодействия обнаруживаются в диапазоне 1500-4000 $см^{-1}$, в котором видны колебания всех основных функциональных групп. Частоты поглощения групп мало изменяются при переходе от одного соединения к другому. Характеристическими могут быть полосы, соответствующие как валентным, так и деформационным колебаниям. Каждому структурному фрагменту молекулы соответствует несколько характеристических полос в

различных областях спектра, анализ которых позволяет определить наличие в соединениях структурных фрагментов и функциональных групп. Поглощение молекулой энергии в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$ вызывает изменение колебательных состояний атомов, входящих в состав молекулы, и вращательных состояний молекул. Основными типами колебаний атомов в молекулах являются валентные и деформационные. Последние требуют меньших затрат энергии и поэтому наблюдаются на меньших частотах, чем валентные колебания тех же связей.

Валентными колебаниями называют симметричные *(ν_s)* и ассиметричные (ν_{as}) колебания, при которых происходит смещение ядер вдоль линии связи, в результате чего изменяется длина связей. Частоты валентных колебаний определяются массой атомов и энергией связи: $\nu_{C\text{-}C}$ ~ 1000 $см^{-1}$, $\nu_{C\text{-}H}$ ~ 3000 $см^{-1}$. Чем связь прочнее, тем выше частота колебаний $E_{св}$(C-C) = 350 кДж/моль; $E_{св}$ (C=C) = 620 кДж/моль; $E_{св}$ (C≡C) = 816 кДж/моль.

Деформационные колебания (δ) связаны с изменением валентного угла, образованного у общего атома, и подразделяются на плоскостные (ножничные, маятниковые) и неплоскостные (веерные, крутильные). Все атомы в молекуле связаны между собой, поэтому не существует чисто валентных или чисто деформационных колебаний. Количество основных колебаний в ИК-спектре можно рассчитать. Оно зависит от формы молекулы: нелинейная молекула имеет $3n$-6 колебаний, линейная $3n$-5, где n-количество атомов в молекуле. Однако реальный спектр любого соединения, как правило, существенно отличается от теоретического. В ИК-спектре проявляются колебания, которые сопровождаются изменением диполь-дипольного момента молекулы. Для симметричных молекул может наблюдаться вырождение: частоты колебаний могут совпадать, и в спектре таких соединений вместо нескольких полос появляется одна. При анализе зависимостей полученных ИК спектров поглощения (пропускания) (в %) от частоты или длины волны λ обычно используют линейную шкалу волновых чисел $\nu = 1/\lambda$ ($см^{-1}$), связанных с частотами излучения, равными c/λ.

Возможность регистрации фуллеренов и их производных по их ИК-спектрам основана на установленном факте их взаимодействия с галогенидами щелочных металлов, являющихся «прозрачными» в той ИК-области, где расположено большинство колебательных спектральных полос анализируемых соединений. Типичный пример ИК спектров пустых фуллеренов изображен на рис. 31 [178].

Помимо четырех линий, соответствующих колебаниям свободных молекул фуллерена (1428, 1184, 576 и 528 $см^{-1}$) в спектрах присутствуют более широкие полосы, которые могут быть связаны как с колебаниями собственно углеродных связей, так и с колебаниями атомов, захваченных образцом из воздуха (например, связи O-H, C=O-, C-O- и др.). Наличие дополнительных полос в спектре C_{60} до и после термообработки (рис. 31а) связано с

нарушением симметрии окружения молекул C_{60}, сопровождающим образование агрегатов молекул фуллерена [178].

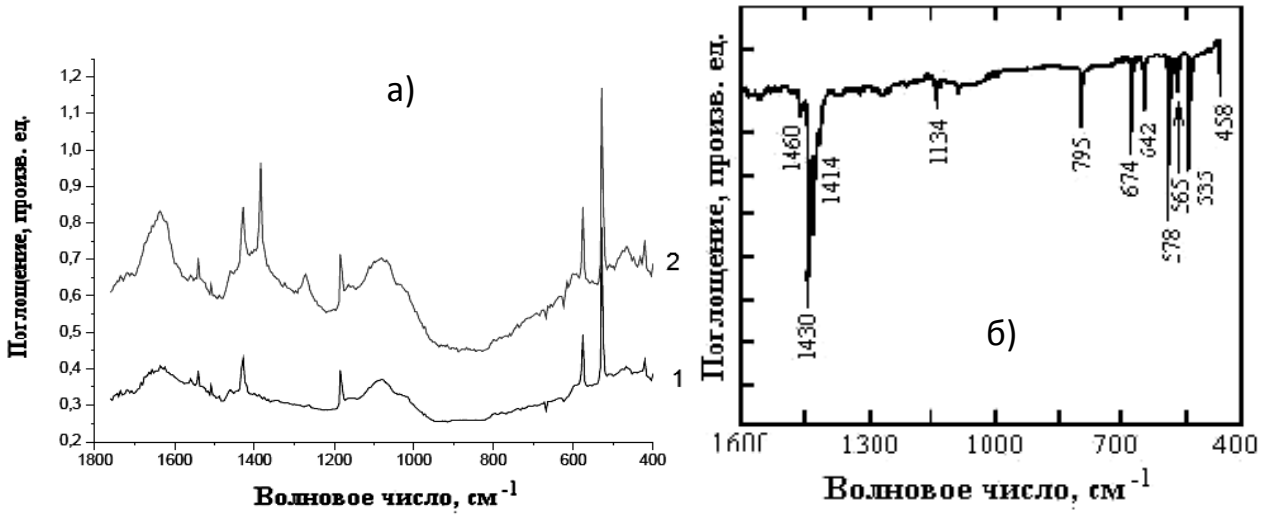


Рисунок 31 - ИК-спектры фуллеренов в KBr: а) C_{60}, 1 – сразу после приготовления, 2 – после температурного воздействия; б) C_{70}.

Характерные полосы в ИК-спектрах фуллеренолов C_{60}, C_{70} а также органофосфонат-содержащей производной $Gd@C_{82}$ представлены в таблице 2.

Спектры водорастворимой производной C_{70} иллюстрирует рис. 32 [179]. Четыре сильные полосы при 3445,1637 (асимметричная, с верхними плечами *ν*1732 и *ν*1670 $см^{-1}$), 1395 (с верхним плечом при 1459 $см^{-1}$) и 1060 $см^{-1}$ отражают наличие окисленных единиц на углеродном каркасе, вызывающих сильное ИК-поглощение. Значениям волнового числа 3445 $см^{-1}$ и 1395 $см^{-1}$ соответствуют колебания νO-H и δO-H. Волновым числам 1637 $см^{-1}$ (νC=O) и 1060 $см^{-1}$ (νC-O) отвечают связи углерода и кислорода, что указывает на присутствие карбоновых, кетоновых и спиртовых групп.

Таблица 2 – Характеристические полосы ИК-спектров гидрокси-производных фуллеренов

Фуллеренол	Характерные полосы в ИК-спектре, $см^{-1}$
$C_{60}(OH)_{<12}$	3450, 1615, 1403, 1107, 578
$C_{60}(OH)_{12}$	3450, 1610, 1397, 1110, 590
$C_{60}(OH)_{18\text{-}20}$	3380, 1600, 1 431, 1390, 1060,490
$C_{60}(OH)_{24}$	3379, 3198, 1770, 1746, 1707, 1636, 1034
$C_{70}(OH)_x$	3445, 1637, 1395, 1060
$Gd@C_{82}O_2(OH)_{16}(C(PO_3Et_2)_2)_{10}$	3427, 2979, 2930, 1616, 1392, 1205, 1048, 527

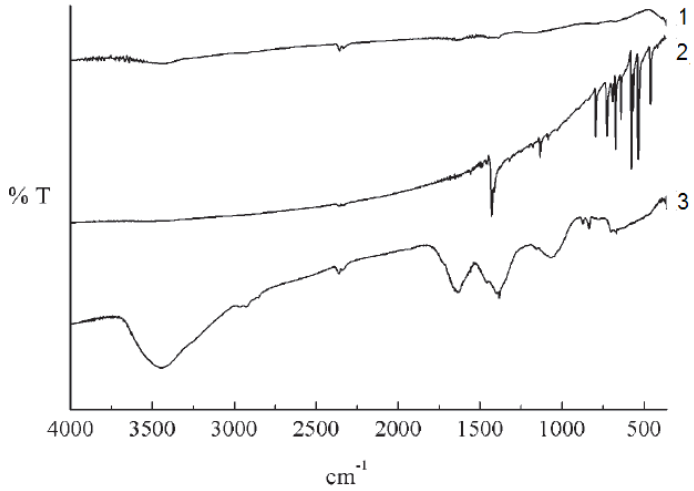


Рисунок 32 – ИК-спектр KBr (1), фуллерена C_{70} (2) и фуллеренола $C_{70}(OH)_x$ (3)

С ростом числа гидроксильных групп в фуллеренолах ИК-спектры демонстрируют смещение принадлежащей гидроксилу полосы к низким частотам. При числах гидроксильных групп выше 15 видны полосы, характерные для примесей карбоксильных групп и окси-форм.

ИК-спектры отражают не только распределение гидроксильных групп на поверхности кейджа (например, перегруппировки), но и химическая природа фуллеренола, т.е. наличие незамещенных примесей (сульфо-, нитро-, галоген- и др.), гидроксильных аддендов. ИК-спектрометрия позволяет оценить состав исходных и функционализированных молекул фуллеренов и ЭМФ.

В настоящей работе ИК-спектры были получены в измерениях на порошковых фуллеренах, фуллеренолах и эндофуллеренолах в таблетках бромистого калия (ИК-Фурье спектрометр ФСМ 12-01).

2.2.3 ЯМР-спектроскопия

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса основана на взаимодействии электромагнитного излучения в мегагерцовом диапазоне с помещенным в постоянное магнитное поле веществом, содержащим атомы, ядра которых обладают спином I и соответствующим магнитным моментом μ. У проекции спина на внешнее поле возможно $(2I+1)$ значений, обозначаемых магнитным квантовым числом m_I. Соответственно магнитный момент имеет $(2I+1)$ значений проекции на направление поля B_o. Энергия его взаимодействия с полем равна $E = -\mu_h B_o$, где μ_h – проекция момента на направление B_o. Для протона ($I = 1/2$) возможны ориентации спина с проекциями $I = \pm 1/2$ по полю и против него. Эти состояния различаются по энергии, т.е. появляются энергетические уровни E_1 и E_2 (рис. 33). В равновесных условиях заселенность основного уровня E_1 (I = +1/2) выше, чем уровня E_2 (I = -1/2). Однако относительная разница заселенностей, определяемая статистикой Больцмана, мала ($\sim 10^{-5}$), т.к.

энергия теплового движения значительно выше величины $\Delta E = E_1 - E_2$.

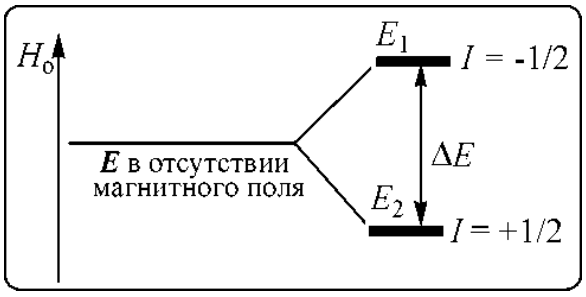


Рисунок 33 - Энергетические уровни ядер ^{1}H при взаимодействии с внешним магнитным полем

Если на вещество в поле B_o действует поперечное переменное поле B_1, то при определенном значении его частоты ν_o возможно поглощение кванта энергии ΔE, соответствующего переходу $E_1 \rightarrow E_2$. При этом идет выравнивание заселенности уровней за счет перехода избыточной части ядер с низшего уровня на высший уровень. Частота переменного поля связана с напряженностью постоянного поля уравнением

$$\boldsymbol{\nu = \frac{\gamma}{2\pi} Bo}, \tag{16}$$

$$\boldsymbol{\gamma = \frac{\mu}{\rho}}, \tag{17}$$

где γ - гиромагнитное отношение, специфичное для каждого сорта ядер и связанное с магнитным моментом μ и угловым моментом ядра ρ.

В измерениях сигнала ЯМР детектируется энергия излучения при возвращении ядер в исходное состояние. Разница в энергиях между уровнями $\Delta E = (\mu_{h1} - \mu_{h2})B_o$ определяется индукцией внешнего поля и разницей проекцией магнитного момента ядра на направление поля. Сигнал ЯМР появляется в результате переориентации спина ядра при переходе с одного уровня на другой, в результате чего поглощается (выделяется) энергия в виде кванта электромагнитного излучения с частотой $\nu = \Delta E/h$. Условие резонанса можно достигнуть путем плавного изменения напряженности магнитного поля при постоянной частоте генератора (развертка по полю), либо изменением частоты при постоянном значении напряженности (развертка по частоте).

Спектр ЯМР^{1}H представляет собой систему сигналов протонов водорода (пиков) в определенной области спектра. Основными параметрами ЯМР спектроскопии, позволяющей исследовать структуру органических соединений, является химический сдвиг δ и константа спин-спинового взаимодействия J. Химическим сдвигом называют разницу между сигналами эталона и исследуемым веществом (Гц), нормированную на рабочую частоту прибора (МГц),

$$\delta = (\Delta\nu/\nu_0) \cdot 10^6. \tag{18}$$

Химический сдвиг в спектре ЯМР позволяет отличать все химически неэквивалентные протоны и судить о строении вещества, установить наличие той или иной водородсодержащей группы в органическом соединении. Позиция сигнала протона в той или иной области спектра зависит от степени экранирования протона, электроотрицательности заместителей и типа гибридизации атома углерода, с которым связан протон, молекулярных магнитных полей и взаимодействий атомов.

Парамагнитные контрастирующие вещества в МРТ ускоряют процессы релаксации спинов протонов воды в окружающей ткани, укорачивая спин-решеточное T_1 и спин-спиновое T_2 времена релаксации за счет дипольных взаимодействий между ядерными спинами и флуктуирующими локальными магнитными полями контрастирующего вещества. Это описывается релаксивностью – величиной, обратной времени релаксации:

$$R_{(1,2)}=1/T_{(1,2)}, \quad (19)$$

В присутствии катиона Gd (III) она рассчитывается из соотношения

$$1/T_{(1,2)} =1/Td_{(1,2)} +1/Tp_{(1,2)}=1/Td_{(1,2)}+r_{(1,2)}[Gd], \quad (20)$$

где $1/Td_{(1,2)}$ – диамагнитный терм, характеризующий релаксацию без контрастирующего вещества, r – молярная релаксивность - коэффициент пропорциональности между релаксивностью и концентрацией парамагнитного катиона Gd.

В настоящее время Gd-ЭМФ имеют большой потенциал как альтернатива хелатным комплексам. Укорачивание времен релаксации парамагнитным атомом гадолиния возможно за счет координационного связывания молекул воды с контрастирующим веществом (взаимодействия во внутренней координационной оболочке) и вследствие поступательной диффузии протонов вблизи него (эффект внешней оболочки).

Релаксация спинов протонов воды ускоряется флуктуирующим магнитным полем ЭМФ благодаря наличию спина у неспаренных электронов Gd(III), взаимодействущих со сфероидом фуллерена. В итоге снижаются времена релаксации контактирующих с соединением протонов водной среды и получаются более четкие изображения в МРТ.

Вместе с этим, ЯМР-спектроскопия - незаменимый инструмент анализа строения органических соединений, в данном случае фуллеренов и ЭМФ, изучения пространственного распределения молекул воды в окрестности парамагнитного атома, структурирования водных растворов эндофуллеренолов как основы МРТ-агентов.

В данной работе для измерения концентрационной зависимости скоростей релаксации использовали спектрометр Bruker 500 МГц Avance III. Для исследования зависимости скоростей релаксации от индукции служили приборы Bruker 400 МГц WB Avance III, Bruker 300 МГц DPX, ЯМР/ЯКР-спектрометр Tecmag Redstone.

2.2.4 Капиллярная вискозиметрия

Для определения характеристической вязкости растворов фуллеренолов использован метод капиллярной вискозиметрии, заключающийся в измерении времени протекания объема раствора через капилляр за счет разности давлений на его концах.

Величина вязкости η жидкости, текущей в условиях градиента скорости потока $g=du/dz$, согласно уравнению Ньютона связывает силу внутреннего трения в жидкости с градиентом скорости ламинарного потока:

$$F = \eta \frac{du}{dz} \Delta S, \quad (21)$$

Уравнение можно переписать в виде $\tau = \eta g$, где $\tau = F/DS$ - напряжение сдвига. Жидкости, характеризуемые параметром η, не зависящим от величин g и τ, называют ньютоновыми в отличие от неньютоновых жидкостей, у которых вязкость – функция этих величин, $\eta = f(g, \tau)$.

Течение вязкой жидкости с постоянным градиентом скорости требует затраты энергии на единицу объема и в единицу времени $E = \eta g^2$ на преодоление внутреннего трения, которая превращается в тепло. Относительный прирост расхода энергии на трение из-за присутствия растворенного вещества равен

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{E - E_0}{E_0} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_r - 1, \quad (22)$$

где E, E_0 – энергии для раствора и чистого растворителя (вязкости η и η_0), η_r – относительная вязкость.

В измерениях, если вязкость не зависит от градиента скорости, используют капиллярный вискозиметр Оствальда (рис. 34). В широкое колено 1 прибора заливают жидкость, которую затем переводят в колено 2 выше метки 3. Жидкости дают вытекать через капилляр 5, отмечая время прохождения мениска жидкости от метки 3 до метки 4.

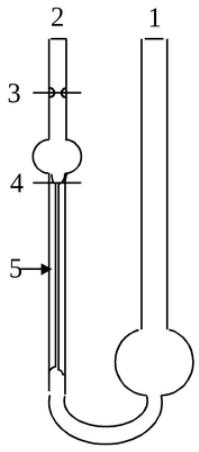


Рисунок 34 – Капиллярный вискозиметр.

Измерение вязкости основано на формуле Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi \rho g h R^4 \tau}{8 l V}, \quad (23)$$

где V - объем жидкости, протекающий через капилляр радиусом R и длиной l за время τ под действием собственного гидростатического давления $\Delta\rho = \rho g h$, $h = (h_1 + h_2)/2$ – средняя разность уровней жидкости в двух коленах вискозиметра, g - ускорение свободного падения, ρ - плотность жидкости.

При не слишком больших концентрациях (C) растворов их плотность ρ почти не отличается от плотности растворителя ρ_0. Тогда относительная вязкость раствора равна $\eta_r \approx \tau/\tau_0$, и определение относительной вязкости раствора сводится к измерению времен протекания через капилляр для раствора и растворителя (τ, τ_0) [180].

Величина $\eta_r - 1 = \eta_{уд}$ представляет собой удельную (специфическую) вязкость, зависящую от концентрации и молекулярных характеристик растворенного вещества. В пределе сильного разбавления нормировка η_r на концентрацию позволяет оценить объем растворенной молекулы, отнесенный к её массе (удельный объём), из величины характеристической вязкости:

$$\eta = lim_{c \to 0} \frac{\eta_r - 1}{C}, \quad (24)$$

Практическое определение [η] основано на разложении $\frac{\eta_r - 1}{C}$ в степенной ряд:

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = \eta + k_1 C \eta^2 + k_2 C^2 \eta^3 + \cdots, \quad (25)$$

где k_1 и k_2 - коэффициенты, учитывающие межмолекулярное гидродинамическое взаимодействие, изменение формы, размеров молекул, их агрегирование. Для разбавленных растворов ($C[\eta] \leq 1$) достаточно ограничиться линейной зависимостью $\frac{\eta_r - 1}{C}$ от концентрации, чтобы найти значение [η] по Хаггинсу:

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = \eta + k' C \eta^2. \quad (26)$$

Константу Хаггинса k' связывают с качеством растворителя, характеризующим сродство молекул растворенного вещества к растворителю. Константа Хаггинса может меняться в результате изменения конформации растворенных молекул, структурообразования или агрегации при повышении концентрации раствора.

Второй способ определения [η] - экстраполяция по Кремеру:

$$\frac{ln \eta_r}{C} = \eta + k'' C \eta^2, \quad (27)$$

где k'' - константа Кремера, связанная с константой Хаггинса соотношением $k'' = 0{,}5 - k'$ [181].

Вискозиметрический анализ позволяет оценивать размеры и форму молекул, их склонность к агрегации, а также качество растворителя посредством нахождения константы Хаггинса.

2.2.5 Малоугловое рассеяние нейтронов

Малоугловое нейтронное рассеяние (small angle neutron scattering) - упругое рассеяние нейтронов на ядерных и магнитных неоднородностях вещества размерами много больше длины волны излучения, за счет чего направления движения рассеянных нейтронов слабо отклоняются от оси падающего пучка при сохранении энергии нейтронов [182]. Угловое распределение рассеянного излучения зависит от строения образца и характеризует его структуру. В экспериментах обычно используют тепловые и холодные нейтроны с длинами волн λ = 0.2-2.0 нм [183]. Нейтрон, имеющий длину волны, сравнимую с межатомными расстояниями в твердом теле (жидкости) или выше, взаимодействует с коллективом атомов, и здесь применимы понятия когерентного и некогерентного рассеяния, общие для волн любой природы [184].

При когерентном рассеянии нейтронов на атомах происходит сложение амплитуд вторичных волн, в отличие от некогерентного процесса, когда атомы рассеивают независимо, т.е. складываются их сечения. Суммарное сечение $\sigma = \sigma_c + \sigma_i$ представляет собой сумму когерентной (σ_c) и некогерентной (σ_i) компонент.

Некогерентная составляющая обусловлена хаотическим распределением изотопов, имеющих разные ядерные амплитуды рассеяния, по ядрам одного и того же элемента (изотопическая некогерентность), а при наличии магнитных моментов у атомов (ядер), со статистической взаимной ориентацией спинов нейтрона и атома (ядра) (спиновая некогерентность), а также процессами с изменением спинового состояния нейтрона. Некогерентное рассеяние изотропно, не несет структурной информации об объекте и создает фон, искажающий картину когерентного рассеяния.

Рассеивающую способность ядра (без спина) химического элемента в нейтронной оптике характеризуют когерентной b_c и некогерентной b_i длинами рассеяния, что дает его полное интегральное сечение [184]:

$$\sigma = 4\pi(b_c^2 + b_i^2), \quad (28)$$

При когерентном рассеянии возникает угловая зависимость регистрируемой интенсивности, которая определяется дифференциальным сечением образца (в единицу телесного угла Ω)

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \sum_{i,j} b_i b_j exp\ iq\ r_i - r_j \quad , \quad (28)$$

где суммирование идет по всем парам атомов в положениях $r_{i,j}$. Обладая длинами рассеяния b_i, они становятся источниками сферических вторичных волн, которые на

расстояниях много больше размера ядра становятся плоскими и в результате интерференции дают суммарный эффект рассеяния, измеряемый сечением (28). Оно является функций вектора рассеяния q - разности между волновыми векторами падающей и рассеянной волн (рис.35), $|K_0| = |K_1| = 2\pi/\lambda$.

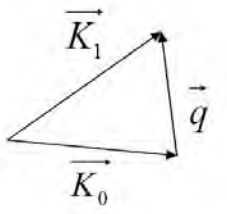


Рисунок 35 - Геометрия рассеяния нейтрона, $К_0$ и $К_1$ - волновые векторы падающей и рассеянной волны, q – вектор рассеяния.

Модуль вектора рассеяния определяется из диаграммы (рис.35),

$q = 4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$, (29)

где θ – угол рассеяния.

Длины когерентного и некогерентного рассеяния известны для ядер и изотопов химических элементов [185, 186]. Среди них выделяется водород, обладающий отрицательной длиной когерентного рассеяния и некогерентным сечением, превышающим таковое для остальных элементов на два и более порядка. В отличие от протона, дейтрон, как и большинство ядер, имеет положительную длину рассеяния и низкое некогерентное сечение. На различии величин и знаков длин рассеяния изотопов основан метод вариации контраста в экспериментах рассеяния нейтронов для избирательного изучения тех или иных объектов (молекул, атомных групп) в образцах, где путем изотопного замещения (выбора изотопного состава) можно регулировать рассеивающую способность интересующих объектов и структур.

В экспериментах вектор рассеяния связан с импульсами нейтрона до и после рассеяния, $\hbar q = p_1 - p_0$. В результате упругого рассеяния происходит изменение импульса при постоянной энергии нейтрона. Измеряемой величиной является переданный импульс $\hbar q$. Вектор рассеяния q можно назвать переданным импульсом в единицах «$\hbar$», что обычно используется в нейтронных экспериментах, когда измеряется q-зависимость интенсивности рассеяния $I(q)$ для фиксированной длины волны, также известны приборы, анализирующие зависимость $I(q, \lambda)$ по спектру длин волн [187,188].

В опытах малоуглового рассеяния нейтронов изучаются не только статические структуры, но и системы с движущимися частицами, когда изменением энергии нейтрона в процессе рассеяния можно пренебречь (квазиупругое рассеяние). Так при диффузии рассеивающих частиц с константой D за время t их среднеквадратичное смещение равно

$<\Delta r^2> = 6Dt$. При взаимодействии нейтрона с частицей в течение времени t возникающая неопределенность энергии $\sim \hbar/t \ll E$ должна значительно меньше энергии падающего излучения, чтобы измерение интегральной по энергии интенсивности рассеяния было полным. При этом когерентное рассеяние от области масштабом ~1/q будет соответствовать среднему пространственному распределению движущихся частиц, если их смещения много меньше этого размера [187]:

$$q^2 < \Delta r^2 > q^2 6Dt \ll 1 \quad \text{или} \quad Dq^2 \ll \frac{E}{6\hbar}, \tag{30}$$

Для нейтронов с энергией E ~10^{-3} эВ ($\lambda \cong 9$Å) этот критерий выполняется даже при высокой константе диффузии $D = 10^{-5}$ см^{2}сек$^{-1}$ при импульсах $q < 0.1$ Å^{-1}. Температурными колебаниями атомов можно пренебречь, если $q^2<U^2> \ll 1$, где $<U^2>$ - среднеквадратичная амплитуда колебаний рассеивающей частицы.

В случае критических флуктуаций [189] D в ур.(30) следует заменить коэффициентами спиновой диффузии или термодиффузии, которые могут быть на два порядка выше D, и тогда неупругость может играть существенную роль. Отвлекаясь критических флуктуаций, в большинстве экспериментов можно считать рассеяние в малые углы упругим.

Для системы частиц q-зависимость интенсивности рассеяния $I(q)$ выражается соотношением (31):

$$I\ q\ = I\ 0\ \times F^2\ q\ \times S\ q\ , \tag{31}$$

где $I(0)$ - интенсивность рассеяния в пределе $q \to 0$, $F(q)$ - молекулярный форм-фактор рассеивающей частицы, $S(q)$ - структурный фактор, характеризующий пространственную корреляцию частиц.

Функция $F^2(q)$, полученная Дебаем [190] для частицы произвольной формы, состоящей из рассеивающих центров, учитывает интерференцию при рассеянии от центров:

$$F^2\ q\ = \frac{1}{n^2}\ \ \sum_{i=1}^{n}\ \ \sum_{j=1}^{n} \frac{sinqr_{ij}}{qr_{ij}}, \tag{32}$$

где r - расстояние между i-м и j-м рассеивающими центрами.

Из уравнения (31) можно непосредственно найти функцию $F^2(q)$, если вклад интерференции волн, рассеянных от разных частиц, в рассеяние будет малым, $S(q) = 1$. Это выполняется при низких концентрациях частиц, когда среднее расстояние между ними r_M значительно больше радиуса частиц R [187].

Выражение (32) позволяет рассчитать квадрат форм-фактор конкретной структуры. Для однородного шара он имеет вид [191]:

$$F^2\ q\ = (3sin\frac{qR\ -qRcos\ qR}{qR\ ^3})^2, \tag{33}$$

В измерениях на малых углах, при грубом пространственном разрешении, когда величина $2\pi/q_{max}$ (q_{max}- максимальная длина вектора рассеяния в эксперименте) превосходит

размер частицы, и невозможно детально определить её форм-фактор, функция $F^2(q)$ представляется экспонентой [191], что отвечает приближению Гинье:

$$F^2\ q\ = e^{-q^2 R_g^2\ 3}, \quad (34)$$

где R_g – радиус инерции частицы, определяемый соотношением

$$R_g^2 = \ _V\ \rho\ r\ r^2 d^3 r\ V, \quad (35)$$

где $\rho\ r$ - плотность длины рассеяния для частицы объемом V, r - радиус-вектор, проведенный из центра масс в данную точку частицы.

Для однородного шара R_g совпадает с механическим радиусом инерции, $R_{gv}{}^2 = \ _V\ r^2 d^3 r\ V$, и связан с его геометрическим радиусом $R = \ \overline{5\ 3} R_g$. Для шара закон рассеяния при $qR_g < 1$ имеет вид:

$$I\ q\ = I\ 0\ e^{-q^2 R^2\ 5}, \quad (36)$$

Функция (32) и выражения (33), (34), (35) записаны для одной частицы или ансамбля идентичных частиц, расстояние между которыми велико по сравнению с их размерами, когда исследуемый объект - монодисперсная система частиц, концентрация которых мала [192]. При этом параметр $I(0) = (\Delta K) N V_P{}^2$ пропорционален числу рассеивающих центров N, квадрату объема V_P частицы и квадрату фактора контрасту объекта по отношению к окружающей среде. Если объемная концентрация $C = NV_p$ фиксирована, величина $I(0)$ будет пропорциональна объему (или массе) отдельной частицы, $I(0) \sim CV_p(\Delta K)^2$. Значения $I(0)$, R_g не зависят от вида функции $F(q)$ и являются инвариантами малоуглового рассеяния, характеризующими размер и объём (массу) исследуемых объектов.

Для извлечения детальной информации о структуре рассеивающих объектов требуется регистрация кривой рассеяния $I(q)$ не только при низких импульсах $q < 1/R_g$, но и при высоких импульсах $q > 1/R_g$. Это позволяет сравнивать данные с расчетной кривой рассеяния для модельного объекта предполагаемой формы [193].

В целом при интерпретации данных используют три группы методов, основанных на определении интегральных характеристик частиц, моделировании, прямом восстановлении структуры частиц.

Инвариантами в приближения Гинье (36) являются радиус инерции Rg и объем (масса), пропорциональная интенсивности рассеяния $I(0)$ при фиксированной объемной доле частиц в системе [194]. Однако найденные значения инвариантов могут искажаться интерференцией в рассеянии от разных частиц, присутствием агрегатов в растворе.

При анализе кривой $I(q)$ важно знать максимальное расстояние между рассеивающими центрами внутри частицы, l_{max}, в пределах которого существуют корреляции между ними. На

расстояниях $r > l_{max}$ значения функции корреляции $\gamma(r) \equiv 0$, на меньших расстояниях функция определяется соотношением

$$\gamma\ r\ = \frac{1}{2\pi^2}\ \int_0^\infty q^2\ I\ q\ \ \frac{sinqR}{qR}\,dq\ . \tag{37}$$

Анализ данных рассеяния позволяет найти и другие геометрические параметры частицы: объем V, средний размер $l_{ср}$, площадь ее поверхности $S_{ПОВ}$ в приближении однородной плотности длины рассеяния внутри частицы. Например, объём частицы равен [195]

$$V = \frac{2\pi^2 I\ 0}{q_\infty}, \tag{38}$$

где $q_\infty = \int_0^\infty q^2 I\ q\ dq$ – инвариант Порода.

В реальном случае любая частица в той или иной мере неоднородна. Фактически вычисляют инварианты «однородного эквивалента» частицы - тела, для которого импульсная зависимость интенсивности рассеяния совпадает с экспериментальной кривой. Кроме того, для вычисления инвариантов требуется определение $I(q)$ в интервале от 0 до ∞, что не соблюдается в эксперименте. По этим причинам инварианты дают лишь общее представление о рассеивающих частицах. Более полную информацию предоставляют методы моделирования.

Построение моделей частиц и сравнение данных теоретической кривой рассеяния - многопараметрическая задача, которая решается проще всего в случае сферической симметрии. Для однородных трехосных форм - эллипсоидов, цилиндров, параллелепипедов вид функции $I(q)$ усложняется. Тело с произвольной плотностью длины рассеяния можно разбить на области, что в итоге дает функцию рассеяния [196]

$$I\ q\ = g\ q\ \ \ _i\ \ _j W_i W_j \frac{sinqR_{ij}}{qR_{ij}}, \tag{39}$$

где Wi, Wj – весовые факторы областей, $g(q)$ - усредненная по ориентациям функция формы области. Как правило, в качестве областей разбиения выбирают шары. Для ускорения поиска модели используют стороннюю информацию об изучаемом объекте (микроскопические, физико-химические, биохимические и др. данные), чтобы выбрать единственную (оптимальную) модель, т.к. критерии согласия модельных и экспериментальных кривых не всегда достаточны для этого [187].

Метод моделей обычно применяют при обработке данных для систем монодисперсных частиц. В случае полидисперсности прямые методы не работают, а возможности моделирования ограничены. Прямая интерпретация кривых рассеяния в пространстве импульсов не всегда дает наглядное представление о структуре исследуемого образца, поэтому используют корреляционные функции $\gamma(R) \sim \langle \Delta\rho(0)\Delta\rho(r) \rangle$ в прямом пространстве, найденные с помощью преобразования Фурье кривой рассеяния:

$$\gamma\ R\ = \frac{1}{2\pi^2}\ \ I\ q\ \ \frac{sinqR}{qR} q^2 dq, \tag{40}$$

Функция в сферическом представлении $P(R) = \gamma(R)R^2$ описывает усредненные корреляции значений плотности длины когерентного рассеяния внутри частицы в сферических слоях вокруг произвольной точки выбранной частицы на расстоянии R. Первый максимум функции $P(R)$ отвечает радиусу отдельных частиц в образце, последующие пики - корреляциям плотности на определенных расстояниях (ассоциаты частиц). По ширине пиков можно судить о распределении частиц и ассоциатов по размерам. Восстановить корреляционную функцию из кривой рассеяния позволяет метод регуляризации (пакет ATSAS [197]), разработанный в Институте кристаллографии РАН, который использован в настоящей работе.

В данной работе в нейтронных опытах измеряли интенсивности рассеяния $I(q)$ в зависимости от импульса $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, где λ – длина волны нейтронов, θ – угол рассеяния, на установках «Мембрана-2» (ПИЯФ НИЦ КИ, λ = 0.3 нм, $\Delta\lambda/\lambda$ = 0.25), спектрометре «ЮМО» (ОИЯИ, Дубна, λ = 0.05-0.8 нм). Устройство и параметры установок представлены в Приложениях А-В. Кроме того проводились синхротронные измерения на синхротроне DESY (Гамбург,ФРГ) на накопительном кольце PETRA III (beamline P12). Совокупность данных структурных методов обеспечила детальный анализ надмолекулярных структур фуллеренолов в растворах и механизмов их образования в зависимости от концентраций систем и других параметров, применяя обработку и моделирование данных в прямом и обратном пространствах.

2.2.6 Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия - физико-химический метод анализа, заключающимся в переводе молекул в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся положительных (отрицательных) ионов, что позволяет сделать выводы о молекулярной массе составе и структуре соединения. Масс-спектрометры различаются методами ионизации. Широко распространена лазерная десорбция/ионизация в присутствии матрицы (MALDI) и электроспрейная ионизация (ESI). По способам разделения ионов различают масс-спектрометры времяпролетные (TOF), квадрупольные (Q), ионные ловушки (IT) и приборы ионно-циклотронного резонанса (ICRFT). Для регистрации ионов, в качестве детекторов чаще всего используют микроканальные пластины (MCP) и магниты (ICRFT).

Лазерная десорбция / ионизация в присутствии матрицы (MALDI) была открыта независимо Ф. Хилленкампом с М. Карасом [198] и К. Танаке [199] в 1988 году как метод, позволяющий переводить высокомолекулярные, труднолетучие, нестабильные молекулы в газовую фазу в виде неповрежденных ионов.

Метод заключается в облучении образца короткими лазерными импульсами. Образец представляет собой твердый раствор анализируемого соединения в органической матрице. Матрица выбирается таким образом, чтобы ее молекулы активно поглощали фотоны,

эмитируемые УФ- или ИК-лазером. Над поверхностью образца создается плотная высокотемпературная плазма, в которой вместе с молекулами и ионами матрицы находятся и молекулы анализируемого соединения. Ионизация последних путем поглощения энергии фотонов или в результате ионно-молекулярных реакций ведет к образованию положительных и отрицательных ионов, которые выталкиваются из области ионизации и направляются в анализатор. Наиболее часто используются такие матрицы, как 2,5-дигидро-ксибензойная кислота (DHB), α-циано-4-гидроксикоричная кислота, которые обладают способностью к ионизации нейтральных молекул анализируемого вещества, растворимы и химически инертны по отношению к анализируемому веществу.

Метод MALDI-MS характеризуется интенсивными пиками молекулярных ионов разного типа и низкой фрагментацией. В настоящее время методом MALDI успешно анализируют пептиды, белки, нуклеотиды, полисахариды, синтетические полимеры, гуминовые кислоты, фуллерены, органические комплексные соединения и другие натуральные продукты с молекулярными массами до нескольких сотен тысяч Дальтон.

В ИЦР масс-спектрометре после каждого лазерного выстрела ионы без ускорения попадают в гексапольную ловушку, где накапливаются в процессе облучения и охлаждаются. Для охлаждения ионов в гексаполь напускается азот до давления 80 торр, охлаждение происходит в результате столкновений ионов исследуемого вещества с молекулами азота (после этого азот откачивается). В процессе накопления десобируемые ионы могут раскалываться по наиболее слабым связям в процессе столкновений ионов исследуемого вещества с молекулами азота, т.е. не всегда молекулярная масса исследуемого вещества может быть зарегистрирована.

Стабильные ионы перемещаются с помощью длинного гексаполя в камеру анализатора ($1 \cdot 10^{-10}$ торр) и начинают вращаться с частотой, зависящей от массы иона. Ион в статическом и однородном магнитном поле будет циклически двигаться за счет силы Лоренца. Круговое движение может сочетаться с однородным аксиальным движением, образуя спираль, или с однородным движением перпендикулярно полю, например в присутствии электрического или гравитационного поля, образуя циклоид. Угловая частота ($\omega = 2\pi f$) этого циклотронного движения для данного магнитного поля B выражается в виде (в системе СИ):

$$\omega = \frac{zeB}{m}, \tag{41}$$

где z - заряд иона (алгебраическое число), e - элементарный заряд m - масса иона. Из формулы следует, что электрический сигнал, имеющий частоту f, будет резонировать с ионами, имеющими отношение массы к заряду как:

$$\frac{m}{z} = \frac{eB}{2\pi f}, \tag{42}$$

В гексапольной ловушке ионы накапливаются, охлаждаются азотом при давлении 80 Тор и перемещаются в камеру анализатора ($1*10^{-10}$Тор). Спектр частот регистрируется и с помощью Фурье преобразования переводится в масс-спектр. Перемещение ионов в длинном гесаполе происходит с помощью прикладываемого переменного напряжения двух частот. Регулируя настройки прибора, можно получить спектры, где будут лучше или хуже проявляться высокие или низкие массы.

Более мягким способом ионизации является электроспрейная ионизация при атмосферном давлении [200] (ESI). Ионы, образующиеся в условиях такой ионизации, обладают небольшой внутренней энергией и практически не подвержены фрагментации. Масс-спектр представляет собой набор пиков, обусловленных полипротонированными молекулами с различными зарядами [201]. Этот метод ионизации не применим для исследования классических фуллеренов, но незаменим для исследования модифицированных фуллеренов и ЭМФ.

В настоящий момент нет метода, который бы не приводил к разрушению в ходе масс-спектрометрического анализа столь хрупких структур, как производные фуллеренов и, особенно, гидроксифуллеренов. Чаще всего в процессе ионизации молекулы претерпевают фрагментацию, вследствие чего спектр имеет весьма сложный вид из-за большого количества осколков. При этом интенсивность линии материнской (неразрушенной) молекулы в масс-спектре резко уменьшается, а иногда и полностью отсутствует.

Мощность лазерных импульсов оказывает существенное влияние на фрагментацию пустых фуллеренов C_{60} и C_{70} [202]: интенсивность фрагментных линий увеличивается пропорционально увеличению мощности лазерного импульса. Независимо от лазерной энергии (рис. 37 а, б, в), пик C_{60}^+ является наиболее интенсивным в спектре. При низком значении мощности C_{60}^+ является единственным наблюдаемым ионом. Увеличение мощности приводит к фрагментации и отщеплению частицы C_2 от C_{60}^+, при этом появляются пики C_{58}^+ и C_{56}^+. Дальнейшее увеличение дает совокупные пики, сосредоточенные вокруг C_{120}^+. Очень высокие мощности лазерного импульса приводят к сплошному по всему диапазону распределению в C_2 единиц кластеров фуллерена из C_{50}^+ до C_{240}^+ и выше с образованием тримодальных агрегатов.

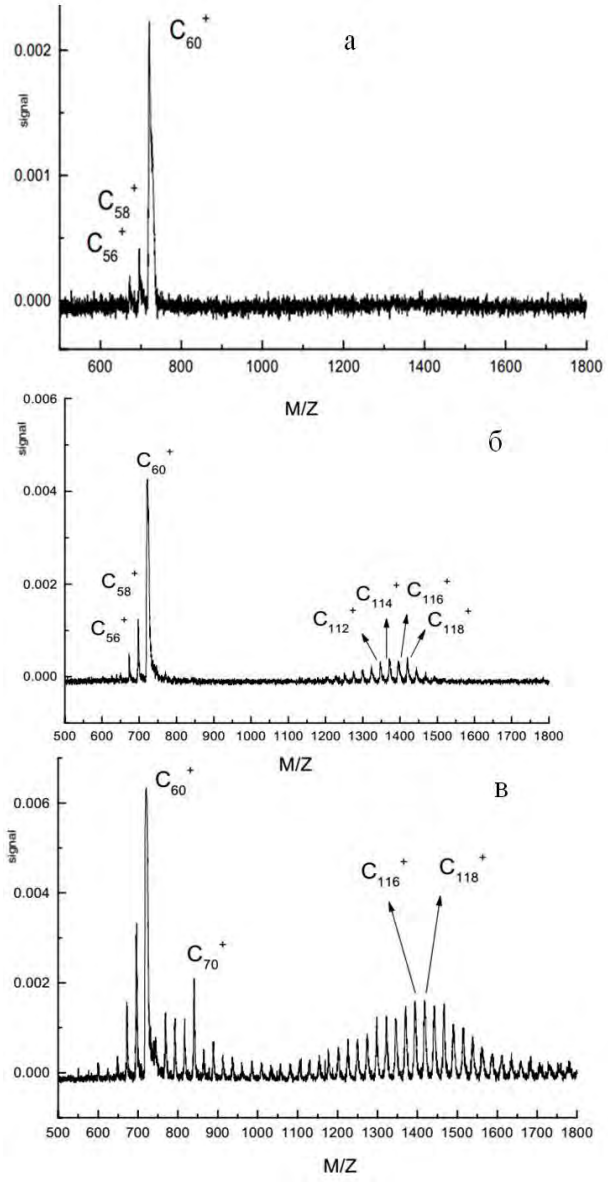


Рисунок 37 - Масс-спектры чистого C_{60} при различной мощности лазерного импульса: а – низкая; б – средняя; в – высокая

Высшие фуллерены (C_{76}–C_{94}) и металлофуллерены также подвержены декомпозиции с отщеплением C_2 молекулы при увеличении мощности лазерного облучения[203, 204]. Для гидроксилированных производных фуллеренов и эндофуллеренов картина еще более усложняется: помимо фрагментов фуллерена в масс-спектре могут присутствовать осколки привитых функциональных группировок, отщепляющихся в процессе лазерной десорбции / ионизации. Водорастворимые формы ЭМФ – наиболее сложный объект для исследования методом масс-спектрометрии: эндометаллофуллерены под воздействием лазерного излучения претерпевают многократную потерю C_2 кластера, также разрушаются связи с привитыми функциональными группами.

Несмотря на упомянутые трудности, масс-спектрометрия незаменима как для анализа широкой гаммы фуллеренов и их производных, так и для обнаружения новых видов углеродных кластеров, а также для определения состава образцов фуллеренов при совершенствовании схем разделения и очистки. Характер и качество масс-спектров напрямую зависит от грамотной подборки условий эксперимента: длины волны, долготы импульса и матрицы и др.

В работе для исследования фуллеренов и их производных использовались два масс-спектрометра: времяпролетный масс-спектрометр (TOF-MS) ReflexIV фирмы Bruker и масс-спектрометр с ионно-цикло-тронным резонансом и фурье-преобразованием (ICRFT) фирмы Varian в различных режимах. В качестве матрицы использовалась 2,5-дигидро-ксибензойная кислота (DHB). ESI - масс-спектры растворов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ были получены с помощью системы ВЭЖХ с комбинированным квадруполь-времяпролётным масс-спектрометром (QTOF) сверхвысокого разрешения с серии «MaXis», Bruker (СПбГУ) в диапазоне отношений массы к заряду для детектируемых частиц от 300 до 2900 m/z в положительной моде. В качестве подвижной фазы использовали метанол.

2.2.7 Высокоэффективная жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) - важнейший метод на стадии получения, идентификации и разделения фуллеренов. Принцип жидкостной хроматографии состоит в разделении компонентов смеси, основанном на различии в равновесном распределении их между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна. Подвижная фаза в жидкостной хроматографии выполняет двоякую функцию: 1) обеспечивает перенос десорбированных молекул по колонке (подобно подвижной фазе в газовой хроматографии); 2) регулирует константы равновесия и удерживание в результате взаимодействия с неподвижной фазой (сорбируясь на поверхности) и с молекулами разделяемых веществ.

При разделении веществ с помощью жидкостной хроматографии могут применяться проявительный, фронтальный и вытеснительный варианты. Чаще всего используют проявительный вариант, при котором в колонку в потоке элюента вводят порцию разделяемой смеси. Выход компонентов смеси из колонки регистрируется на хроматограмме в виде пиков (рис. 38).

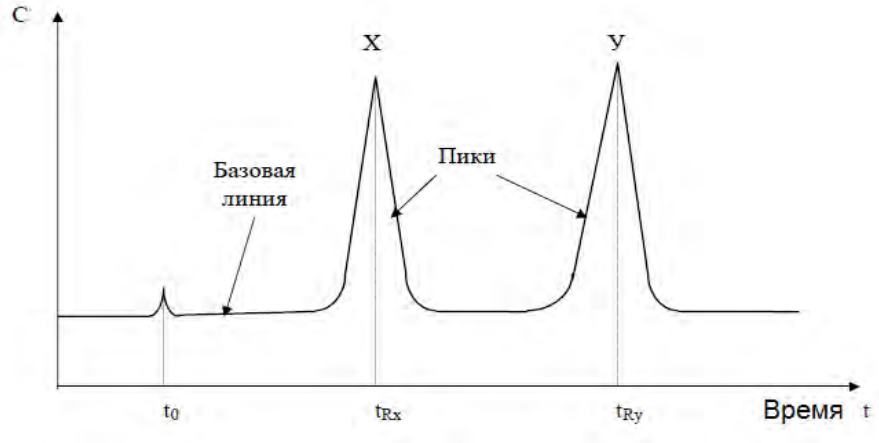


Рисунок 38 – Хроматографическое разделение компонентов *x* и *y*.

Из хроматограммы определяют времена удерживания несорбирующегося (t_0) и разделенных компонентов (t_{Rx} , t_{Ry}) и ширину оснований пиков. Зная объемную скорость элюента w, можно вычислить мертвый и удерживаемый объем колонки, эффективность колонки (характеризуется числом эквивалентных теоретических тарелок) и другие параметры.

Время появления максимума пика на хроматограмме называется временем удерживания t_R. При постоянных условиях работы и составе фаз хроматографической системы время удерживания является величиной постоянной для данного вещества. Иногда в начальной части хроматограммы регистрируется пик, природа которого связана с кратковременным нарушением равновесия в колонке при вводе пробы. Этому пику соответствует время удерживания несорбируемого вещества t_0. Время удерживания также определяется скоростью подачи через колонку подвижной фазы F. Удерживаемый объем данного вещества рассчитывается по формуле:

$$V_n = t_n \cdot F \qquad (43)$$

и не зависит для данной колонки от расхода. Параметр, коэффициент емкости данного соединения в данной хроматографической системе, рассчитывается по формуле:

$$K' = (t_R - t_0)/ t_0 \qquad (44)$$

Он не зависит от размеров колонки, скорости потока и широко используется в хроматографической практике. Сравнительную термодинамическую характеристику двух разделяемых пиков веществ дает относительное удерживание или селективность. Она показывает способность хроматографической системы разделять данную пару веществ *x, y*:

$$\alpha_{x,\,y} = (t_{Rx} - t_0)/ (t_{Ry} - t_0) \qquad (45)$$

С применением данного метода были успешно выделены изомеры D_2, D_{2d} фуллерена C_{84} полупрепаративной колонки Cosmosil 5PYE [205]. Ding и Yang [206] успешно разделили металлофуллерены $Pr@C_{82}$ и $Pr@C_{84}$ с чистотой 99%. При разделении была использована

колонка Buckyprep (Cosmosil, NacalaiTescue, Japan), которая имеет схожие характеристики с PYE колонкой. Мобильной фазой служил толуол.

Для анализа и разделения использовали высокоэффективный жидкостной хроматограф Shimadzu с программным обеспечением «Lab-Solution» для обработки данных и вывода результатов анализа. В качестве подвижной фазы (элюента) в стандартных анализах и разделениях применяется чистый толуол. Для аналитической колонки объем пробы составлял 20 мкл, скорость элюента 1 мл/мин. Регистрация пиков проводилась по поглощению на длине волны 330 нм, для неё отношение мольных экстинкций было равно C_{70}/C_{60} = 0,76. Разделение производили на полупрепаративных колонках Buckyprep 4,6×250 мм (Cosmosil, неподвижная фаза - пиренилпропилсиликагель) и Buckyprep_M. Элюент – орто-ксилол, скорость 3,2 мл/мин, λ=390 нм.

2.2.8 Кондуктометрический метод анализа

Кондуктометрический метод основан на измерении электропроводности анализируемого раствора, обусловленной перемещением ионов в электрическом поле. Слой раствора имеет сопротивление R, пропорционально его толщине l и обратно пропорциональное площади сечения S с коэффициентом пропорциональности ρ - удельным сопротивлением материала:

$$R = \rho * l/S \quad (46)$$

Раствор электролита характеризуют удельной электропроводностью κ, обратной сопротивлению столба раствора между электродами площадью 1 $см^2$ на расстоянии 1 см):

$$\kappa = 1/\rho \quad (47)$$

Величина κ зависит от природы электролита, температуры, концентрации раствора. С увеличением температуры она возрастает, т.к. подвижность ионов увеличивается за счет понижения вязкости среды и ослабления сольватации (агрегации) ионов. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора имеет максимум, явно проявляющийся для сильных электролитов и в меньшей степени для слабых. Для учета влияния концентрации и взаимодействия ионов на проводимость введено понятие молярной электропроводности раствора или эквивалентной ионной электрической проводимости (подвижности).

Молярная электропроводность раствора λ обратно пропорциональна сопротивлению раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества и помещенного между электродами на расстоянии 1 см друг от друга. С удельной электропроводностью к и молярной концентрацией раствора С величина λ связана соотношением ($Ом^{-1}см^2моль^{-1}$):

$$\lambda = 1000 * \kappa / C \quad (48)$$

Значение параметра λ как для сильных, так и для слабых электролитов растет с уменьшением концентрации до предельного значения λ_o при бесконечном разведении. Для слабого электролита данная зависимость обусловлена в основном увеличением степени диссоциации. В сильном электролите с понижением концентрации ослабляется взаимодействие ионов, что увеличивает скорость их движения и, следовательно, молярную электропроводность раствора. Согласно уравнению Аррениуса

$$\lambda = \alpha * F(U_+ + U_-), \quad (49)$$

где U_+ и U_- - абсолютные скорости движения катионов и анионов, α – степень диссоциации, F – постоянная Фарадея.

В молярную электропроводность бесконечно разбавленных электролитов каждый из ионов вносит свой независимый вклад, поэтому λ_o является суммой молярных электропроводностей катиона и аниона λ_+ и λ_- (подвижностей ионов)

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (50)$$

Подставив в это выражение уравнение Аррениуса (49) и приняв, что при бесконечном разведении степень диссоциации α равна единице, получим

$$\lambda_0 = F(U_+ + U_-); \lambda_+ = FU_+ ; \ \lambda_- = FU_- . \quad (51)$$

Электролитическая подвижность - важнейшая характеристика иона, отражающая его участие в электропроводности раствора.

Методы прямой кондуктометрии основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита. Так, для фуллерена C_{60} в различных растворителях в зависимости электропроводности от концентрации фуллерена носят единообразный характер (рис. 39). Электропроводность растворов возрастает с увеличением концентрации фуллерена, механизм проводимости при этом имеет молионный характер, как в случае коллоидных систем [207].

Концентрационная зависимость молярной электропроводности C_{66}-$(COONa)_{12}$ в воде при 25°С исследована в работе [208]. Молярная электропроводность как функция квадратного корня из концентрации это характерная кривая для сильных электролитов (рис.39б). Крутое увеличение проводимости при высоких разведениях характерно для электролитов высокой валентности. Основные предположения и уравнения для такой модели описаны в работе [209]. Подобный характер кривой авторы связывают с некулоновским взаимодействием (неэлектростатическим) для водорастворимой производной $C_{66}(COONa)_{12}$.

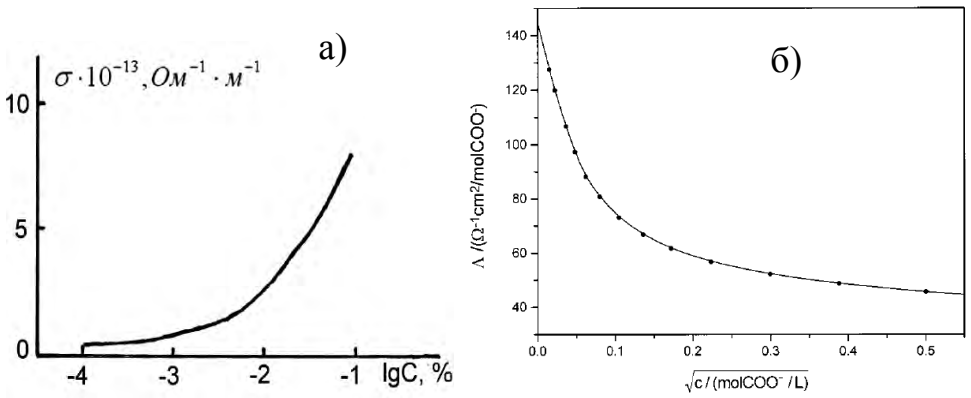


Рисунок 39 - Концентрационная зависимость электропроводности растворов фуллерена C_{60} в пара-ксилоле (а) и молярной электропроводности растворов $C_{66}^{-}(COONa)_{12}$ в воде (б).

На практике, при использовании градуировочных кривых, можно определять общую концентрацию ионов в растворе. Исследование ионной подвижности также важно для изучения агрегации и механизмов упорядочения водных растворов гидрокси-производных фуллеренов. К недостаткам метода можно отнеси малую селективность, так как различные растворы имеют относительно близкие значения подвижностей ионов, что существенно ограничивает его применение. В данной работе кондуктометрические измерения водных растворов фуллеренолов проводились на приборе Mettler Toledo Seven Compact, датчик inLab 710.

2.2.9 EXAFS-спектроскопия

EXAFS - спектроскопия (Extended X-ray Absorption Fine Structure) позволяет получать информацию о ближнем окружении атомов в твердых растворах, местоположении и ориентации адсорбированных атомов и молекул на поверхности кристаллов, характере перераспределения атомов в кристаллах при суперионных фазовых переходах и др. Метод позволяет определять расстояние от поглощающего атома до ближайшей координационной сферы с точностью до 0,01 Å, а до двух — четырех последующих - с точностью 0,1 Å.

При поглощении рентгеновских лучей с энергией, близкой к энергии связи электронов, наблюдаются спектральные особенности, известные как края поглощения. Выделяют околопороговую структуру рентгеновского спектра поглощения (РСП) - XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) и протяженную тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения - EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Область XANES простирается на 50-100 эВ за край поглощения и определяется локальной плотностью свободных состояний поглощающего атома и вкладами от рассеяния возбужденного фотоэлектрона на потенциалах нескольких атомов, называемыми эффектами многократного

рассеяния. В расположенной далее области EXAFS чаще всего доминируют процессы однократного рассеяния. Эта область обычно простирается до 400-2000 эВ и ограничена зашумленностью экспериментального сигнала и/или присутствием другого края поглощения [210].

В методе рентгеновской спектроскопии поглощения измеряется зависимость коэффициента рентгеновского поглощения *(μ)* от энергии рентгеновских фотонов $\mu = \mu(E)$. При использовании наиболее распространенной схемы съемки на пропускание линейный коэффициент рентгеновского поглощения образца толщиной *x* определяют по формуле:

$$\boldsymbol{\mu = \frac{1}{x} ln \frac{I_0}{I_t}}, \qquad (52)$$

где I_0 и I_t- интенсивность падающего излучения и излучения, прошедшего через образец. Ур.(52) совпадает с формулами, определяющими линейный коэффициент поглощения в других спектральных диапазонах (УФ, видимой области, ИК), т.к. для рентгеновской области также справедлив закон Бугера-Ламберта-Бера, связывающий степень ослабления излучения с толщиной образца.

Основная часть исследований по спектроскопии рентгеновского поглощения проводится с использованием синхротронного излучения. В его спектрах поглощения на фоне монотонного снижения $\mu(E)$ с ростом энергии пучка при определенных энергиях коэффициент поглощения резко возрастает. Это резонансное поглощение, вызываемое фотоионизацией атомов определенного элемента, обусловливает форму рентгеновских полос (рис. 40а). Экспериментальный спектр рентгеновского поглощения включает область XANES (рис. 40б) и область EXAFS-осцилляций (рис. 40в) вблизи края поглощения, которая позволяет установить координационные расстояния вокруг центрального атома (рис. 40г).

Анализ EXAFS-спектров предполагает расчет коэффициентов рентгеновского поглощения по измеренным интенсивностям рентгеновского излучения до и после взаимодействия с образцом, $I_0(E)$ и $I(E)$, после чего выделяют EXAFS-составляющую [212]:

$$\chi\ k\ =\ \mu\ k\ -\mu_0\ k\ -\mu_b\ k\quad \mu_0\ k\ , \qquad (53)$$

где $\mu_b\ k$ - коэффициент поглощения, возникающий вследствие всех процессов, за исключением фотоионизации исследуемой оболочки атома; $\mu_0\ k$ - коэффициент поглощения, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего; $k = [(2m_e/\hbar^2)(\hbar\omega - E_0)]^{1/2}$ — модуль волнового вектора фотоэлектрона; m_e - масса электрона; $\hbar$ - постоянная Планка; E - энергия падающих рентгеновских квантов; E_0- потенциал ионизации при поглощении рентгеновского кванта.

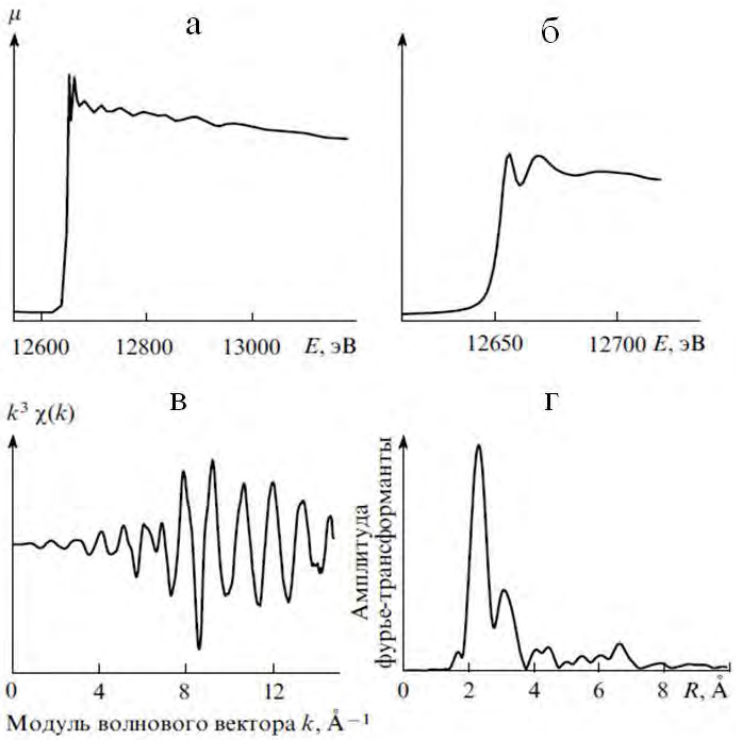


Рисунок 40 - Этапы обработки EXAFS-спектра [211]:*а* - экспериментальный спектр рентгеновского поглощения; б - область XANES; в - EXAFS-осцилляции коэффициента рентгеновского поглощения; г - Фурье-трансформанта кривой нормализованного EXAFS, максимумы соответствуют координационным сферам вокруг центрального атома.

В одноэлектронном приближении при учете однократного рассеяния EXAFS-осцилляции описываются формулой:

$$\chi\ k\ = \frac{1}{k}\ \ i \frac{N_i F_i\ k}{R_i^2} exp\ -2\sigma_i^2 k^2\ \ sin\ \ 2kR_i + \varphi_i\ k\ \ , \qquad (54)$$

где *i* – индекс координационной сферы атомов одного типа; *R*- расстояние до *i*-й сферы; N_i- число атомов данного типа; σ_i - фактор Дебая-Валлера (структурная разупорядоченность и тепловые колебания атомов); $F_i(k)$- амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на 180° (фактор обратного рассеяния); $\varphi_i(k)$ - изменение фазы фотоэлектрона, происходящее при его испускании центральным атомом и его рассеянии назад.

Кривая радиального распределения атомов $\rho(R)$позволяет более наглядно представить пространственный и количественный состав ближайшего окружения поглощающего атома, при этом $\rho(R)$определяется из функции $g(R)$,получаемой Фурье - преобразованием $\chi(k)$:

$$g\ R\ = \int_{k_{max}}^{k_{min}} \chi\ k\ k^n e^{-2ikR} dk, \qquad (55)$$

где k_{max}иk_{min}задают интервал, в котором ведется анализ экспериментальных данных. Множитель *k* вводится, чтобы компенсировать уменьшение χс ростом *k*,где *n*= 1-3. Для

дальнейшего анализа используют функцию мощности Фурье-преобразования:

$$\boldsymbol{\rho\ R\ =\ Re((g\ R\ )^{2} + Im(g\ R\ )^{2\ 1/2}},\qquad (56)$$

Для получения наиболее точной структурной информации используется метод моделирования. Моделирование $\chi(k)$ можно проводить, подгоняя параметры R_i, N_i, σ_i и E_0 с учетом известной химической природы рассеивающих атомов. При этом функции $F_i(k)$ и $\varphi_i(k)$ рассчитываются теоретически для предполагаемого строения ближайшего окружения поглощающего атома. По этим данным строится $\chi_{мод}(k)$ и минимизируется разность $||\chi(k))-\chi_{мод}(k)||$ [213].

Таким образом, выделенный сигнал EXAFS в большинстве случаев подвергается прямому и обратному Фурье-преобразованию в задаваемых интервалах *k*- и R-пространства с целью разделения вкладов отдельных координационных сфер, что позволяет существенно упростить его моделирование.

Уникальные возможности метода EXAFS позволяют изучать аморфные вещества с низким процентным содержанием исследуемого химического элемента для установления их локальной структуры и валентного состояния составляющих его химических элементов. В сравнении с традиционными методами получения такой информации (методы рентгеновской дифракции, электронографии, просвечивающей электронной микроскопии), этот метод не имеет аналогов. В частности, анализ EXAFS-осцилляций эффективен для изучения эндоэдральных фуллеренов и позволяет определять в них положения атомов металла, а также отклонения атома металла от равновесного положения.

В работах [214,215] оценены расстояния от атома внутри углеродного каркаса до его углеродных атомов. Для эндофуллерена $Y@C_{82}$ с примесью пустых фуллеренов были найдены характерные расстояния между атомом металла и углеродом $r_1 = 0{,}25$ нм и $r_2 = 0{,}24$ нм. Авторы [216] провели эксперимент EXAFS на чистом порошке $La@C_{82}$ и получили следующие расстояния: $(C_1\text{-La}) = 0{,}247 \pm 0{,}002$ нм, $(C_2\text{-La}) = 0{,}294 \pm 0{,}007$ нм. При этом важно, что примеси пустых фуллеренов не оказывает влияния на результаты экспериментов [217]. Изучение рентгеновского поглощения эндофуллерена $Gd@C_{82}$ (36% масс. по данным элементного анализа и ВЭЖХ) в присутствии пустых фуллеренов при температурах 10-300 К подтвердило эндоэдральное положение ионов Gd, подобно результатам для Y и La. На рис. 41 представлен экспериментальный спектр, из анализа которого [217] определены расстояния от атома гадолиния до атомов углерода для первых двух координационных сфер: $(Gd\text{-}C_1) = 2{,}49$ Å, $(Gd\text{-}C_2) = 2{,}93$ Å в пределах погрешности 0,01 Å.

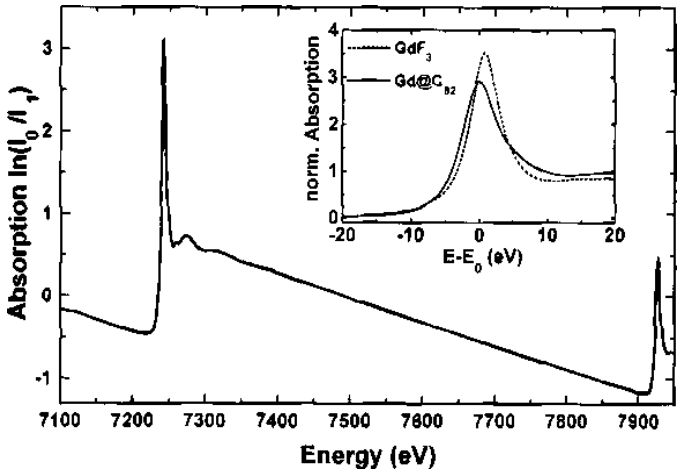


Рисунок 41 - Экспериментальный спектр $Gd@C_{82}$ (36% масс. ВЭЖХ) (на вставке - GdF_3) [217].

Сравнивая спектр для $Gd@C_{82}$ с данными для соединения GdF_3, (вставка, рис. 41), авторы заключили, что ионы гадолиния присутствуют в трехвалентном состоянии в образце, а смещение и уширение линии для $Gd@C_{82}$ по сравнению с фторидом указывает на сильное взаимодействие атома гадолиния с кристаллическим полем и валентную связь с кейджем.

Сочетание EXAFS с другими структурными методами, например, мессбауэровской и электронной микроскопией, позволяет сделать окончательные выводы о положение атома металла относительно фуллеренового каркаса, получить детальную картину структурных и динамических свойств соединений $M@C_n$.

В данной работе эксперименты EXAFS выполнены на синхротронном источнике Курчатовского Центра (станция EXAFS-D). Оптическая схема станции включает в себя: источник СИ, диафрагма; изгибной кристалл-монохроматор, плоское рентгеновское зеркало, образец, детектор спектра поглощения. Изгибной кристалл-монохроматор Si(111) треугольной формы, длиной 250 мм. Фокусное расстояние выбрано равным 1 м, при радиусе изгиба 7,64 м. Размеры фокуса на поверхности образца – 300 мкм х 800 мкм. Зеркало – плоский монокристалл SiO_2 (10-11) длиной 250 мм, шириной 100 мм и высотой 50 мм. Детектор – ProScancCCD-матрицей 1024х112 пикселей с размером одного пикселя изображения – 31 мкм.

Расстояние образец-детектор – 1,7 м. Образец размещался в фокусе изгибного кристалла Si. Условия получения EXAFS-данных: радиус изгиба кристалла-монохроматора – 7,64 м; время экспозиции 10-120 сек; ток накопителя 67,7 – 70,0 мА; угол Брегга 15,8708°. Для каждого образца были проведены эксперименты без образца для получения интенсивности первичного пучка, $I_o(E)$, и с образцом для получения спектра поглощения, $I_x(E)$. Обработка EXAFS-данных выполнена по программе Athena [218].

2.2.10 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия, как один из методов зондовой сканирующей микроскопии, применяется для изучения локальных свойств поверхности. При этом анализируют силу взаимодействия иглы кантилевера (зонда) с поверхностью образца в ходе сканирования. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от размера кантилевера и кривизны его острия. В зависимости от расстояний от иглы до образца для получения АСМ-изображений возможны режимы: контактный (contact mode), бесконтактный (non-contact mode) и полуконтактный (tapping mode).

На малых расстояниях атомы (молекулы) притягиваются, что имеет квантовую природу и связано с коррелированными колебаниями электронов у пары атомов. Энергия взаимодействия атомов спадает с расстоянием между ними как $1/r^6$. Если в атомах электроны смещены (поляризованы) одинаковым образом, то энергия пары ниже, чем таковая у пары неполяризованных атомов. В общем случае энергия взаимодействия атомов описывается формулой Леннарда-Джонса (потенциал типа (6-12))

$$U(r)=E_0((r_{min}/r)^{12}-(r_{min}/r)^6) \qquad (57)$$

Здесь первое слагаемое отвечает за отталкивание, преобладающее на малых расстояниях, а второе - за притяжение (рис. 42). Минимальной энергии системы отвечает радиус r_0, а на расстоянии r_{min} она обращается в нуль.

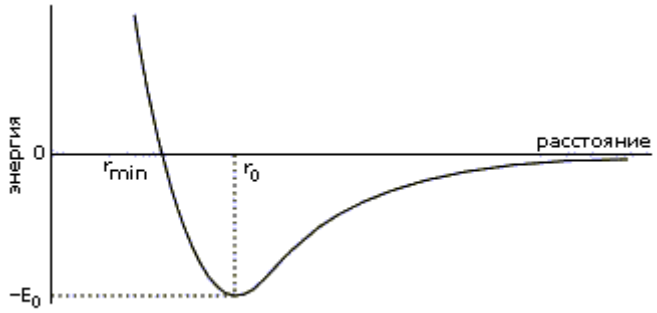


Рисунок 42 - Потенциал Леннарда-Джонса.

При работе атомно-силового микроскопа регистрируется взаимодействие упругой консоли с острым зондом на конце и поверхности (рис. 43). Для зонда, имеющего радиусом кривизны $R >> z$ много больше расстояния от него до поверхности абсолютно плоского образца, в приближении механики сплошных сред сила притяжения пропорциональна R/z^2 (соотношение Гамакера), а сила отталкивания $\sim 1/z^8$.

Рисунок 43 - Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Получение АСМ-изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли датчика. Для этой цели используют оптические методы. Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно - чувствительных фотоприемников применяют четырех-секционные полупроводниковые фотодиоды [219].

Основные регистрируемые оптической системой параметры - деформации изгиба консоли под действием *Z*-компонент сил притяжения или отталкивания (F_Z) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил (F_L) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}, а через I_1, I_2, I_3, I_4- значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будут характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Разность токов пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2)-(\Delta I_3 + \Delta I_4) \quad (58)$$

Комбинация разностных токов

$$\Delta I_T = (\Delta I_1 + \Delta I_4)-(\Delta I_2 + \Delta I_3) \quad (59)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил. Величина ΔI_Z используется в качестве входного параметра в петле обратной связи атомно-силового микроскопа. Система обратной связи (ОС) обеспечивает $\Delta I_z = const$ с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли ΔZ равным величине ΔZ_0, задаваемой оператором.

При сканировании образца в режиме $\Delta Z = const$ зонд перемещается вдоль поверхности, напряжение на *Z*-электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z=f(x,y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления

зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. Реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

В отличие от сканирующих туннельных микроскопов, при использовании АСМ измерение можно проводить на воздухе, в атмосфере любого газа, в капле жидкости, при этом не требуется, чтобы образец был проводящим. Метод АСМ позволяет изучать топологию поверхности, регистрируя осажденные на неё частицы из раствора, что использовано ниже для сравнения с результатами нейтронных экспериментов на водных растворах фуллеренолов для оценки размеров агрегатов.

В данной работе АСМ-измерения выполнены на атомно-силовом микроскопе Solver bio (NT-MDT) в полуконтактном режиме зондом NSG03 и атомно-силовом микроскопе в режиме PeakForce QNM зондом PeakForce HIPS. Частота сканирования составляла 1 Гц, измерения на воздухе, образцы наносили из раствора на атомарно ровную поверхность поликристаллического кремния, высушивали, промывали водой перед экспериментом.

2.2.11 Динамическое рассеяние света

Динамическое рассеяние света (лазерная корреляционная спектроскопия [220]) используется для определения коэффициента диффузии и размеров дисперсных частиц в жидкости. Метод основан на измерении корреляционной функция сигналов $I_1(t)$ и $I_1(\tau+t)$ со сдвигом во времени (например, интенсивностей рассеяния света на флуктуациях локальной концентрации частиц)

$$\boldsymbol{G_{11}\ \tau\ =< I_1\ \ t\ \cdot I_1\ \ t+\tau\ >= lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\ \int_0^T I\ t\ I\ \ t+\tau\ dt,} \qquad (60)$$

где τ – время задержки.

При прохождении лазерного луча через жидкость с взвешенными частицами свет рассеивается на флуктуациях их концентрации. Она меняется во времени согласно уравнению $\boldsymbol{\partial c(\mathbf{r},t)/\partial t = -D_i \nabla c(\mathbf{r},t)}$, где D_t - коэффициент диффузии частиц. Из решения уравнения следует полуширина энергетического спектра рассеянного монохроматического света Г, характеризующую скорость (обратное время релаксации флуктуаций t_c)

$$\Gamma = 1/t_c = D_t q^2, \qquad (61)$$

где $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\upsilon/2)$ - модуль волнового вектора флуктуаций, на которых рассеивается свет, υ-угол рассеяния. Коэффициент диффузии D_t связан с гидродинамическим радиусом частиц R_h уравнением Эйнштейна-Стокса $D_t = kT/6\pi\eta R_h$, где k - константа Больцмана, T - абсолютная температура, η - сдвиговая вязкость растворителя [220]. При этом автокорреляционная функция поля рассеянного света

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \qquad (62)$$

связана с нормированной автокорреляционной функцией интенсивности уравнением Зигерта:

$$g_2(\tau) = 1 + | g_1(\tau) |^2 = 1 + e^{-2\Gamma\tau} \quad (63)$$

В случае полидисперсных образцов автокорреляционная функция записывается в виде:

$$g_1(\tau) = \int G(\Gamma)\, e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (64)$$

Рассеянный свет принимается фотоприемником и обрабатывается цифровым коррелятором. В итоге вычисляется средний размер или распределение дисперсных частиц по размерам. В эксперименте сигнал включает зависящую от времени функцию и константу - опорную линию (baseline), которую необходимо знать для корректной обработки данных.

Возможны два способа обработки. Первый заключается в том, что интенсивность опорной линии в качестве независимого параметра включена в модель, по которой обрабатывается измеренный сигнал. Во втором способе - опорную линию измеряют при $\tau \to \infty$, когда между $I(\tau)$ и $I(0)$ нет корреляции,

$$G(\tau) = < I(0)I(\tau) > = < I(0) > < I(\tau) > = < I(0) >^2. \quad (65)$$

В корреляторе PhotoCor-SP, использованном в работе, при чтении корреляционной функции опорная линия автоматически рассчитывается и вычитается из измеренной корреляционной функции.

Если исследуемая система - набор частиц с распределением по радиусу $G(R)$, то корреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света может быть записана в виде (64). Чтобы найти функцию $G(R)$, решают интегральное уравнение, что достаточно просто для корреляционной функции, измеренной с бесконечной точностью. В реальном эксперименте анализ оказывается достаточно сложным, и возможно определение лишь нескольких параметров - среднего размера частиц, ширины и асимметрии функции распределения [220]. Для этого используют методы кумулянтов и регуляризации. Для узких распределений ($\Delta\Gamma / \Gamma \leq 1$) более надежен метод кумулянтов. Для широких распределений предпочтителен метод регуляризации.

В данной работе динамическое рассеяние света на образцах фуллеренолов анализировали на спектрометре ФГБУ ПИЯФ НИЦ КИ [221] (длина волны 633 нм, углы рассеяния 20, 30, 45 и 60 угл. град.). Анализатором спектра служил IBM совместимый многофункциональный АЦП/ЦАП модуль на USB1.1 шине с сигнальным процессором ADSP2185M ("Analog Devices, Inc"), разработанный ЗАО “L-CARD”. Из обработки данных методом регуляризации [221,222] были найдены распределения частиц по гидродинамическим размерам (удвоенный гидродинамический радиус).

Глава 3. Агрегирование и механизмы самоорганизации фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$ в растворах

Поскольку фуллерены и гидрокси-производные обладают потенциалом биомедицинских применений, особенно в водных средах, как антиоксиданты [223] и сорбенты против отравления свинцом и другими тяжелыми металлами [224], важнейшей задачей является изучение их структурирования в водных растворах.

Наиболее известны исследования упорядочения фуллеренов C_{60} и C_{70} органических растворителях (Гл.1), а также в воде [225], в связи с получением метастабильных дисперсий. При медленном крупномасштабном структурировании на скорость и степень агрегации влияют не только физико-химические свойства фуллеренов и растворителей, но состояние и структура поверхности, с которой соприкасается раствор, ввиду сорбции фуллеренов [226], используемой для их разделения в смесях при миграции через пористые матрицы (хроматография).

В ходе биомедицинских применений производных фуллеренов, межмолекулярные взаимодействия способны сильно изменить их функциональные свойства в организмах (в капиллярах кровеносной системы, межклеточных пространствах и т.д.), поэтому необходим предварительный анализ их поведения в условиях, приближенных к живому организму (нейтральный pH-фактор, 37°C). При разнообразии работ (рассеяние света, рентгеновских лучей, нейтронов, оптическое поглощение), достигнутый уровень знания (Гл.1) не даёт общей картины самоорганизации водорастворимых форм фуллеренов, и здесь, в фундаментальном и прикладном аспектах, в первую очередь необходим анализ поведения фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$ в водных средах.

3.1. Синтез и характеризация фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$

Фуллеренолы $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$ получены методом, описанным в работе [126]. Синтез включал двухфазную реакцию водного раствора аммиака и фуллеренов (C_{60} - 99,5%; C_{70} – 99,5%) в орто-ксилоле с применением межфазного катализатора. На данной стадии получались фуллеренолы с низкой степенью гидроксилирования, которые впоследствии дополнительно обрабатывали перекисью водорода для получения образцов $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$ с высокой растворимостью в воде.

Масс-спектры растворов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$(рис. 44) были получены с помощью системы ВЭЖХ с комбинированным квадруполь-времяпролётным масс-спектрометром (QTOF) сверхвысокого разрешения с серии «MaXis», Bruker (СПбГУ) в диапазоне отношений массы к заряду для детектируемых частиц от 300 до 2900 m/z в положительной моде. В качестве подвижной фазы использовали метанол.

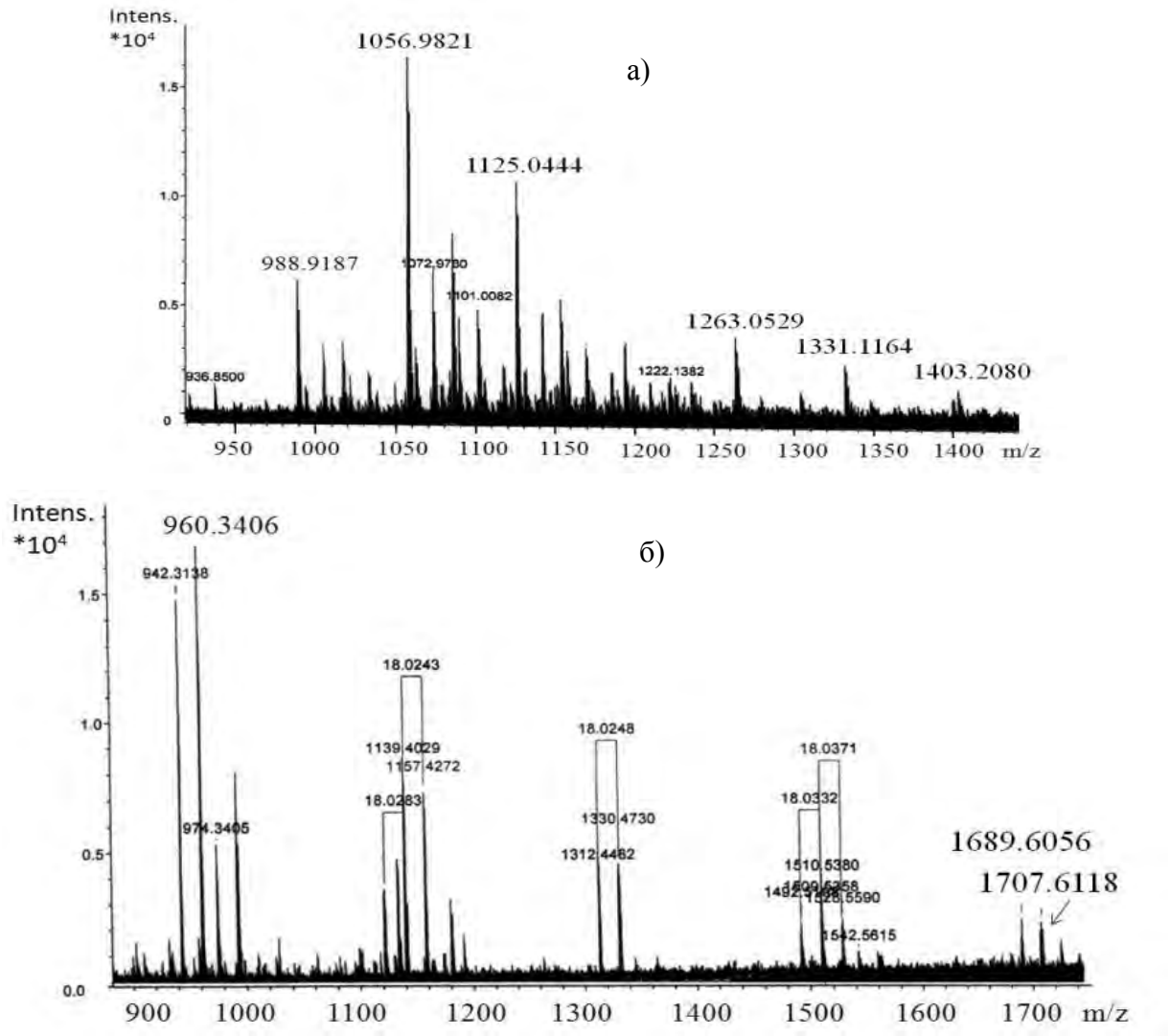


Рисунок 44 - Масс-спектры растворов фуллеренолов а) $C_{60}(OH)_{30}$, б) $C_{70}(OH)_{30}$, (ESI-QTOF масс-спектрометр «MaXis», Bruker, положительная мода)

В ходе измерений образцы фуллеренолов подвергались щадящей ионизации электроспреем (ESI-QTOF), поэтому присутствует минимальное количество фрагментных полос. Наиболее интенсивные линии находятся на характерном расстоянии 18 m/z: а) $C_{60}(OH)_{22}$, $C_{60}(OH)_{24}$, $C_{60}(OH)_{28}$, $C_{60}(OH)_{30}$; б) $C_{70}(OH)_{6\text{-}8}$, $C_{70}(OH)_{28\text{-}30}$.

Данные ИК-спектроскопии подтвердили наличие гидроксильных групп в образцах $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$, количество групп определяли методом термической оценки числа заместителей [227]. Учитывая данные по растворимости, по числу ОН-групп эти вещества следует отнести к фуллеренолам средней и высокой степени гидроксилирования. При растворении фуллеренолов в воде полученный раствор имеет кислый pH (рис. 45), убывающий по мере увеличения концентрации, что вызвано диссоциацией ОН-групп на поверхности фуллеренового каркаса: $Ful(OH)_x \leftrightarrows Ful(O)^-_x + H^+$.

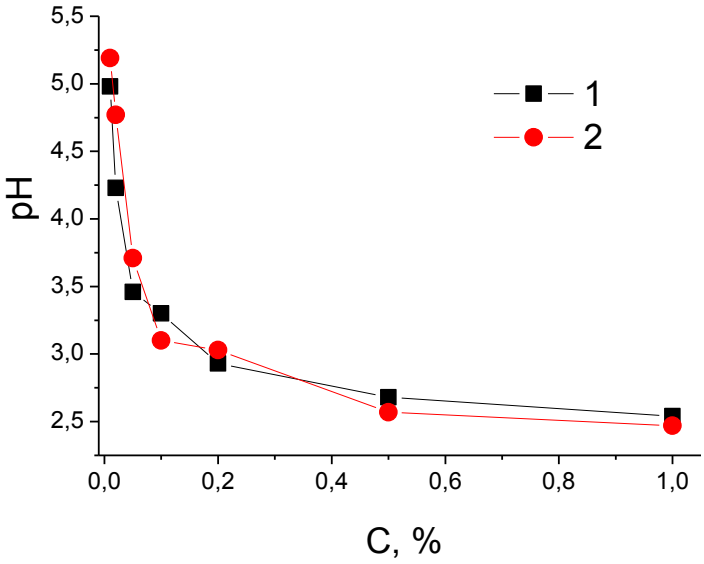


Рисунок 45 - Изменение pH растворов $C_{60}(OH)_{30}$(1) и $C_{70}(OH)_{30}$(2) в зависимости от концентрации

3.2 Нейтронное рассеяние на растворах $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$

Фуллеренолы $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ были изучены в водных растворах методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). На установке «Мембрана-2» (НИЦ КИ – ПИЯФ) были сняты спектры интенсивностей рассеяния *I(q)* в зависимости от переданного импульса $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, где θ - угол рассеяния, λ = 0.3 нм ($\Delta\lambda/\lambda$ =0.25) - длина волны нейтронов. В других сериях нейтронных опытов данные были получены время-пролетным методом (λ = 0.05-0.8 нм) на спектрометре «ЮМО» (ОИЯИ, ЛНФ им. И.М. Франка). В экспериментах готовили водные растворы (0,8 – 8 % масс.) и гелеобразные системы (10-22 % масс.) фуллеренолов C_{60} и C_{70}), увеличивая долю фуллереновой составляющей.

Поведение дифференциальных сечений рассеяния dσ/dΩв зависимости от переданного импульса q = 0.04 - 0.8 $нм^{-1}$ для растворов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ при 20°C иллюстрирует рис. 46.

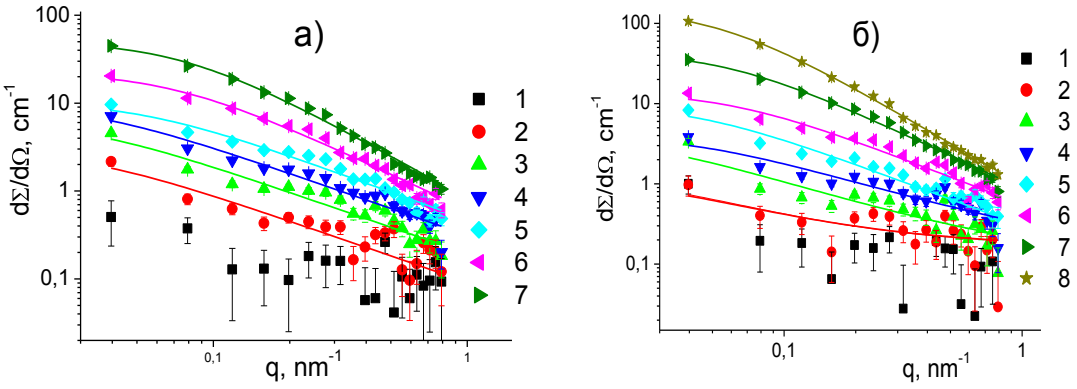


Рисунок 46 - Зависимости сечений рассеяния от переданного импульса для растворов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ (а, б) в диапазоне концентраций 0,8 –22% масс (1-8). Линии – функции аппроксимации (1).

С уменьшением импульса наблюдается монотонный рост сечений на 3-4 порядка, указывающий на структурирование растворов на масштабах $R \sim 2\pi/q \geq 10^1$ нм, на порядок выше диаметра отдельного фуллеренола ($\delta_F \approx 1.3$ нм). В двойных логарифмических координатах видно степенное поведение сечений $d\Sigma(q)/d\Omega \sim 1/q^D$ с показателем $D = 5/3 \div 2$, характерным для рассеяния на цепных структурах типа полимерных клубков. Исходя из этого, для описания данных была выбрана модельная функция рассеяния,

$$d\Sigma / d\Omega(q) = \frac{I_0}{(1+(R_C q)^2)^{D/2}} + B \quad , \qquad (66)$$

где $I_0 = I_{q\to 0}$ – сечение рассеяния для наблюдаемых объектов в пределе малых импульсов ($q \to 0$); $\frac{1}{(1+(R_C q)^2)^{D/2}} = F^2(q)$ – квадрат их форм-фактора, имеющий асимптотику $\sim 1/q^D$ при импульсах $q >> 1/R_C$ много больше обратного радиуса корреляции надмолекулярных образований, D – фрактальный показатель, отражающий характер и плотность упаковки молекул в структурах размером $\sim R_C$; B – вклад некогерентного рассеяния (в основном на протонах в составе образцов и растворителя). Найденные из аппроксимации данных параметры I_0, R_C, D и связанные с ними физические величины приведены в таблице 3 в зависимости от концентрации растворов.

На рис. 46 кривые рассеяния для $C_{60}(OH)_{30}$ расположены выше, чем кривые для $C_{70}(OH)_{30}$, что указывает на более сильную склонность молекул $C_{60}(OH)_{30}$ к агрегации при тех же концентрациях. В качественном отношении q-зависимости сечений растворов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ подобны при различных концентрациях. Следовательно, в этом диапазоне концентраций не происходит радикального изменения структуры растворов. При концентрировании растет показатель $D \sim 1{,}0$ - $1{,}7$, что можно интерпретировать как следствие

изменения конформации цепей - от распрямленной к свернутой. При этом структуры становятся более компактными, их наблюдаемый радиус корреляции уменьшается более чем вдвое (табл. 3).

Таблица 3 - Параметры аппроксимации данных рассеяния для растворов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$.

Концентрация фуллеренола, % масс.		Сечение рассеяния, I_0, см$^{-1}$		Радиус корреляции R_C, нм		Фрактальная размерность D *	
$C_{60}(OH)_{30}$	$C_{70}(OH)_{30}$	$C_{60}(OH)_{30}$	$C_{70}(OH)_{30}$	$C_{60}(OH)_{30}$	$C_{70}(OH)_{30}$	$C_{60}(OH)_{30}$	$C_{70}(OH)_{30}$
1,9	1,9	2,9±1,1	0,99±0,46	33±13	37±8	1	1
3,5	3,5	6,4±1,4	3,7±0,5	33±8	37±2	1	1
5,2	5,3	9,9±1,1	3,8±0,6	31±4	20±1	1	1
7,2	7,2	10,5±0,6	10,0±1,0	20±1	24±3	1	1
10,5	10,4	22,7±0,9	14,1±1,0	15±1	17±1	1,36±0,04	1
15,3	15,2	51,4±1,1	44,0±1,0	13±1	17±1	1,60±0,03	1,38±0,02
-	22,4	-	153±3	-	18,5±0,5	-	1,74±0,02

*При некоторых концентрациях были использованы фиксированные значения $D = 1$.

Следует пояснить, что данное моделирование в импульсном пространстве реализует лишь наиболее простое описание результатов в терминах эффективных параметров (I_0, R_C, D) согласно выбранной модели, и не дает развернутой картины структурной организации изученных систем. Детальное представление о структурировании фуллеренолов получено с помощью корреляционных функций $\gamma(R) \sim \langle \Delta\rho(0)\Delta\rho(R) \rangle$, восстановленных из данных рассеяния (пакет ATSAS) [197].

Функция γ(R), заданная усредненными по объему образца отклонениями плотности длины когерентного рассеяния нейтронов в точках на расстоянии R относительно среднего уровня этой плотности, характеризует корреляции между центрами рассеяния (ядрами атомов, молекулами). Локализация частиц в сферическом слое радиуса R вокруг некоторой частицы задана распределениями расстояний $P(R) = \gamma(R)R^2$ (рис.47).

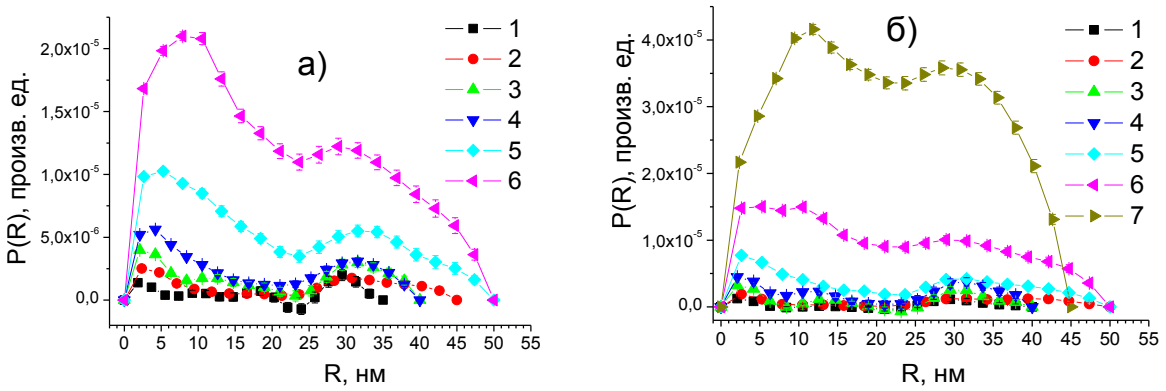


Рисунок 47 - Спектры корреляций $P(R)$ молекул $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ (а,б) в растворах с концентрациями C = 1.9; 3.5; 5.2; 7.2; 10.5; 15.3; 22.4 (1-7) % масс.

Спектры *P(R)* для растворов обоих фуллеренолов демонстрируют пики в интервалах *R*~ 5-10 нм и *R* ~ 30-35 нм, амплитуды которых растут с увеличением концентрации при сохранении общей картины корреляций. Чтобы сравнить тонкую структуру спектров при различной доле фуллеренолов, данные нормировали на концентрации, $P_N(R) = P(R)/C$ (рис. 48 и 49). Для самых низких концентраций (*C* = 1.84; 1.87 % масс.) они показаны отдельно (Рис.48а,49а), т.к. в разбавленных системах сильно проявлен дискретный характер корреляций.

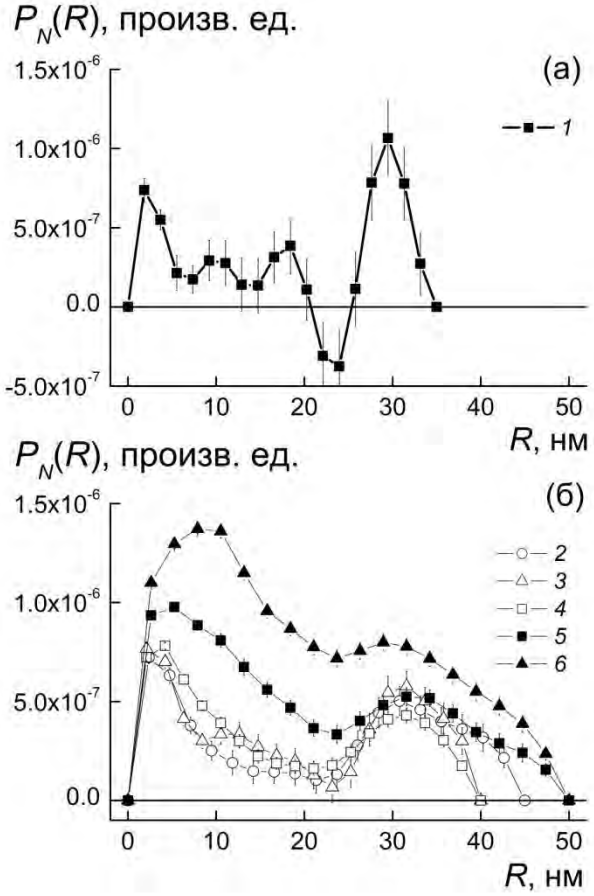


Рисунок 48 – Нормированные спектры корреляций $P_N(R)$ при различных концентрациях $C_{60}(OH)_{30}$: (а) – 1.87 % масс. (1); (б) – 3.49; 5.19; 7.2; 10.5; 15.3 % масс. (2-6).

Пик в интервале радиусов *R* = 0-5 нм, сопоставимых с диаметром фуллеренолов, свидетельствует о координации молекул с ближайшим окружением, т.е. о наличии надмолекулярных структур (частиц) размерами в пределах ~ 5 нм. Контакты таких частиц слабо выражены, очевидно, между ними действуют силы отталкивания. На это указывают низкие положительные (отрицательные) величины $P_N(R)$ в интервале *R* ~ 10-25 нм, характеризующем область исключенного объема вокруг частицы. За её пределами частицы распределены на характерных расстояниях *R* ~ 30 нм, что отвечает максимуму интенсивного пика корреляций (рис.48а,49а).

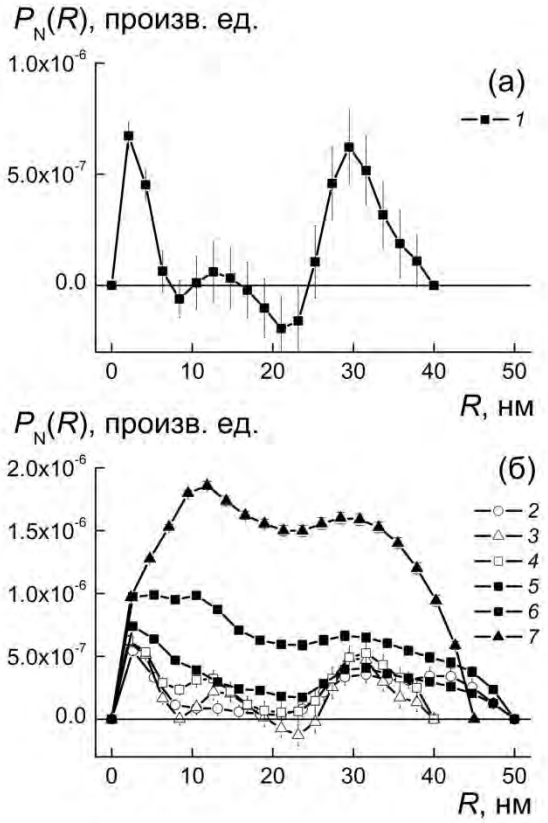


Рисунок 49 - Нормированные спектры $P_N(R)$ при концентрациях фуллеренолов $C_{70}(OH)_{30}$: (а) – 1.84 % масс. (1); (б) – 3.51; 5.25; 7.16; 10.44; 15.20; 22.37 % масс. (2-7).

Из сравнения рис.48а,49а видно сходство данных для $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$, с той разницей, что для $C_{70}(OH)_{30}$ лучше выражены эффекты исключенного объема. Повышение концентраций в интервалах, 2-7 % и 2-10 % масс. для $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$, не ведет к существенному изменению спектров $P_N(R)$ (рис.48б, 49б). Следовательно, по мере концентрирования растворов в остающемся свободном объеме формируются главным образом новые структуры, аналогичные существующим. Перекрывание и уплотнение структур становится заметным при концентрациях ~ 10-15 % и 10-20 % масс. для $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$, что выражается в уширении и слиянии пиков, амплитуды которых растут, в большей степени для $C_{70}(OH)_{30}$ (рис.48б и 49б).

Детальный анализ данных был выполнен для функций $\gamma(R)$ (рис. 50), чтобы разрешить тонкие эффекты координации молекул, используя модельную функцию

$$\gamma(R) = g_1 exp(-R/R_1) + g_2 exp(-R/R_2) + g_3 exp[-(R-L)^2/R_3^2] \quad (67)$$

Функция (67) включает вклады малых молекулярных групп (радиус корреляции R_1) и образованных ими структур радиусом R_2, а также учитывает координацию этих структур, среднее расстояние между которыми равно L, дисперсия расстояний задана параметром R_3. Вид функции (67) был выбран, исходя из того, что логарифмические профили спектров следуют линейным зависимостям на первых двух участках и параболической - на третьем.

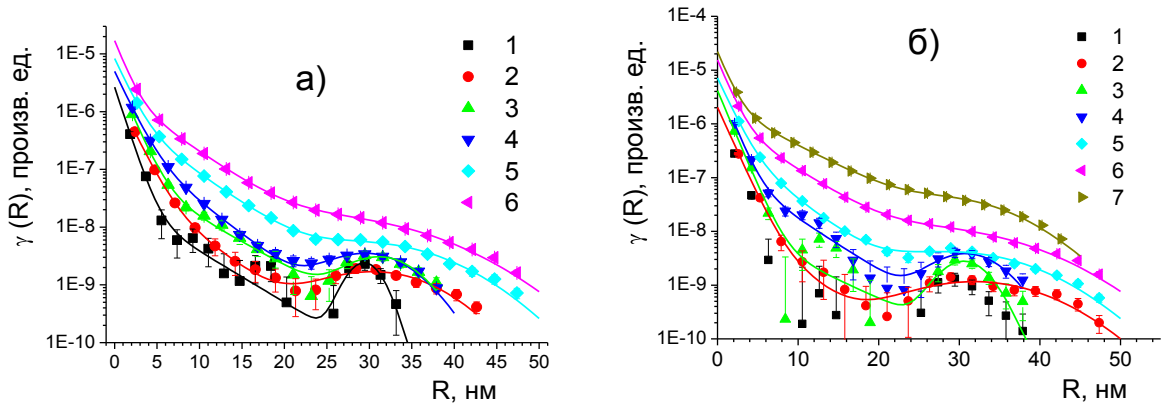


Рисунок 50 - Корреляционные функции $\gamma(R)$ для растворов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ (а,б), концентрации C = 1.9; 3.5; 5.2; 7.2; 10.5; 15.3; 22.4 (1-7) % масс. Кривые – функции аппроксимации (2)

При одинаковых концентрациях $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ перечисленные радиусы и амплитуды g_i (i = 1,2,3) компонент функции (67) (Приложения Г, Д) имеют значения одного порядка. Радиус первой координационной сферы R_1 ~ 1.0-1.4 нм это размер групп из небольшого числа молекул (степень агрегации m_1). В свою очередь, в растворах с концентрациями C ~ 2-20 % масс., группы образуют более крупные структуры, имеющие радиус корреляции R_2 ~ 4-7 нм и включающие некоторое количество (m_2) первичных групп, Значениям R_2 отвечают радиусы инерции частиц $R_{G2} = \sqrt{6}\cdot R_2$ ~ 10-17 нм. При контакте такие частицы будут находиться на расстоянии ~ $2R_{G2}$ ~ 20-30 нм, что соответствует измеренной дистанции между частицами, L ~ 30 нм (Приложения Г, Д). Таким образом, в ближайшем окружении агрегата из m_2 групп находятся аналогичные частицы с суммарным количеством групп m_3. Число соседних агрегатов, локализованное на расстоянии ~ L, равное (m_3/m_2).

При каждой концентрации обоих фуллеренолов число агрегации m_1 (рис.51а,б) находили из парциального сечения рассеяния раствора $\sigma_{01} = m_1(\Delta K_F)^2\varphi v_F$ в пределе малых импульсов ($q\to 0$), где ΔK_F – фактор контраста фуллеренола объемом v_F относительно растворителя, φ – объемная доля фуллеренолов в растворе. Величина $\sigma_{01} = 4\pi\int\gamma_1(R)R^2dR$ - интеграл соответствующей спектральной функции $\gamma_1(R) = g_1 exp(-R/R_1)$ с известными параметрами (Приложения Г, Д). Аналогично находили сечения σ_{02} и σ_{03}, используя функции $\gamma_2(R)$ и $\gamma_3(R)$ в уравнении (67), чтобы определить относительные числа агрегации $m_2 = \sigma_{02}/\sigma_{01}$ и $m_3 = \sigma_{03}/\sigma_{01}$ (рис. 51 а,б).

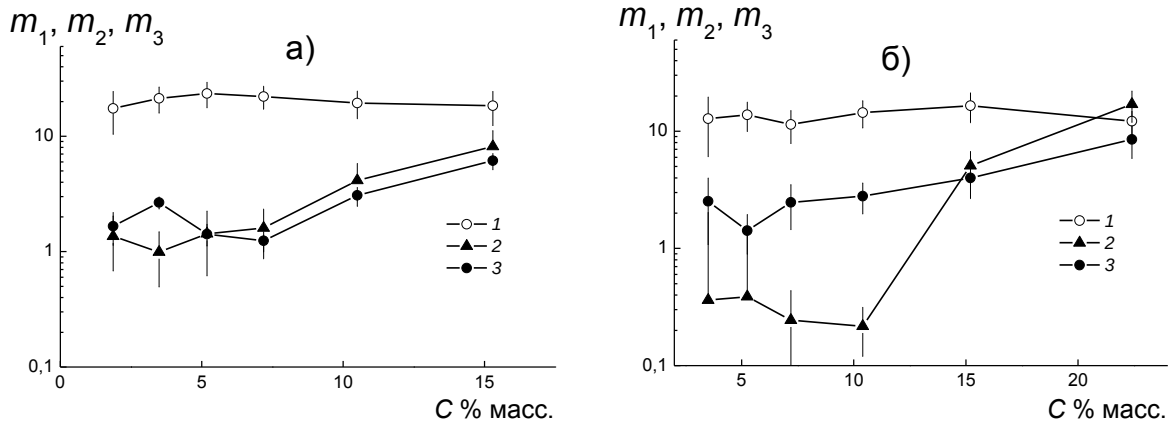


Рисунок 51 - Числа агрегации фуллеренолов в водных растворах m_1 (1) в первичной группе и относительные числа агрегации m_2, m_3 (2,3) в зависимости от содержания $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ (а,б).

Как видно из проведенного анализа, в растворах обоих фуллеренолов наблюдается стабильность масштабов молекулярных корреляций трех уровней. Амплитуды парциальных функций g_i следуют за изменением концентрации. По мере её увеличения растет количество молекул в корреляционных объемах ~ R_1^3 и R_2^3, но структурная организация растворов остается устойчивой при вариации доли фуллеренолов.

В диапазоне концентраций фуллеренолов C ~ 2-20 % масс. числа молекул в первичных группах m_1 ~ 10-20 остаются примерно постоянными, но числа агрегации m_2 и m_3 растут от минимальных значений ~ 1 до величин ~ 10, что характеризует упорядочение частиц на втором и третьем структурном уровнях при концентрировании систем (рис. 51 а,б).

Молекулы $C_{60}(OH)_{30}$ в растворах с концентрациями до 5 % масс. создают малые агрегаты (1-2 группы), в ближайшем окружении которых обнаруживаются 1-2 агрегата. С повышением содержания фуллеренолов (C > 5 % масс.) количество групп в агрегате приближается к значениям m_2 ~ 10, а вблизи него в среднем локализовано менее одной подобной частицы, $m_3 / m_2 \leq 1$.

Для $C_{70}(OH)_{30}$ картина молекулярного упорядочения выглядит несколько иначе (рис. 51б). При концентрациях $C \leq$ 10 % масс. малые группы слабо интегрированы в агрегаты размером ~ 4-7 нм (m_2 ~ 0.2-0.3), однако более проявлена координация частиц на масштабе ~ 30 нм (m_3 ~2-3). Увеличение содержания $C_{70}(OH)_{30}$ (C > 10 % масс.) ведет к усилению агрегации (второй уровень, m_2 ~5-10), но вероятность обнаружить в окрестности агрегата другие подобные частицы не превышает m_3/m_2 ~ 0.5 (рис. 51б). В области концентраций $C \leq$ 10 % масс. характер структурирования молекул $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ является примерно одинаковым.

В последующих опытах ставилась цель - найти пределы существования обнаруженной структурной организации, выяснить возможности перехода к истинным молекулярным растворам при разбавлении систем. Получены данные при низком содержании $C_{70}(OH)_{30}$ (C = 0.05 - 1.0 % масс.) в легкой воде, используя интенсивное синхротронное излучение.

3.3 Рассеяние синхротронного излучения в разбавленных растворах $C_{70}(OH)_{30}$

Спектры интенсивностей рассеяния для воды и растворов $C_{70}(OH)_{30}$ измеряли на синхротроне DESY (Гамбург,ФРГ) на накопительном кольце PETRA III (beamline P12).

В диапазоне концентраций фуллеренола 0,05-1,0 % масс. наблюдалось качественное изменение поведения кривых рассеяния (рис. 52а).

В очень разбавленных системах (0.05; 0.1 % масс.) при уменьшении вектора рассеяния (переданного импульса), $0.5 \leq q \leq 5$ нм$^{-1}$, интенсивность растёт с выходом на плато при $q \leq 0.5$ нм$^{-1}$, что указывает на присутствие в растворе структур диаметром ~ 10 нм. При $q \leq 0.1$ нм$^{-1}$ подъем интенсивности означает интеграцию структур в образования масштабами в десятки нанометров.

Картина рассеяния радикально меняется при концентрации C^* = 0.2 % масс. (рис. 52а). Зависимость $I(q)$ становится немонотонной. Спад интенсивности на нижнем крае q-диапазона характерен для концентрированных систем и отражает эффект исключенного объема, что означает доминирование сил взаимного отталкивания надмолекулярных структуры фуллеренолов $C_{70}(OH)_{30}$ при критической концентрации C^*.

Повышение концентрации, $C > C^*$, снова активирует агрегацию надмолекулярных структур на масштабах в десятки нанометров, что видно по усилению рассеяния на нижнем крае q-диапазона. Однако, на расстояниях порядка диаметра структур между ними преобладает отталкивание (рис. 52а, C = 0.5 и 1.0 % масс.).

Эволюция структуры растворов при C = 0.05–1.0 % масс. отражает конкуренцию гидрофобных и электростатических межмолекулярных взаимодействий. Как показано выше (рис. 45), в интервале C = 0.05-0.2 % масс. падает водородный показатель (pH ~ 5 → 3). Растворы приобретают кислые свойства вследствие диссоциации гидроксильных групп фуллеренолов. Они отдают протоны в водную среду и заряжаются отрицательно. Тем самым усиливается отталкивание молекул, что и объясняет структурные изменения. Дальнейшее концентрирование растворов сопровождается лишь небольшим снижением показателя, pH ~ 2.5 (рис. 45). Одновременно, обогащение системы углеродной компонентой сопряжено с усилением гидрофобных взаимодействий и агрегирования, наблюдаемого при C = 0.5 и 1.0 % масс. (рис. 52а). Чтобы детально изучить структурные изменения при вариации доли фуллеренолов, из данных рассеяния восстанавливали корреляционные функции (рис. 52б,в).

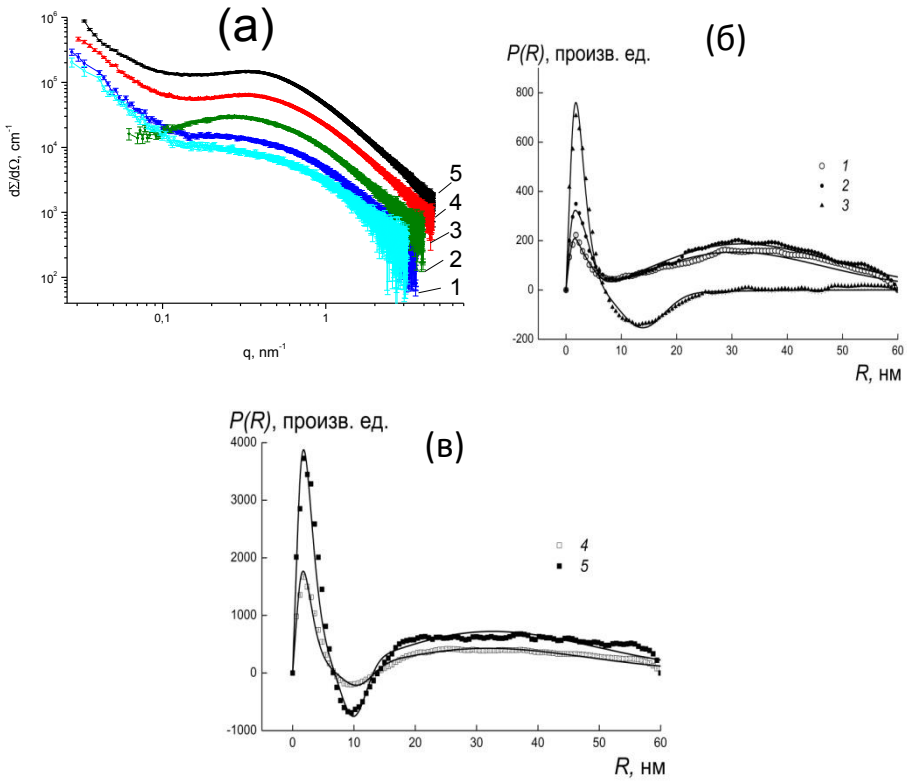


Рисунок 52 - Интенсивности синхротронного рассеяния *I(q)* (а) в зависимости от вектора рассеяния и спектры корреляций *P(R)* (б,в) как функции радиуса для водных растворов $C_{70}(OH)_{30}$, концентрации - 0.05; 0.1; 0.2; 0.5; 1.0 % масс. (1-5). Кривые (а) отвечают спектрам *P(R)*; (б,в) – показаны функции аппроксимации (68) при концентрациях C = 0.05; 0.1; 0.2 % масс. (1-3) и C = 0.5; 1.0 % масс. (4,5).

С помощью пакета “ATSAS” находили распределения расстояний R между рассеивающими центрами $P(R) = \gamma(R)R^2$ (рис. 52б,в), заданные функцией парных корреляций $\gamma(R)$. При C = 0.05-1.0 % масс. профили $P(R)$ в интервале $0 \le R \le 6$ нм имеют пик с максимумом при $R_M \sim 2$ нм. Пик растет с концентрацией, указывая на прогрессирующее образование надмолекулярных структур диаметром $\sim 2R_M$.

Для разбавленных систем (C = 0.05; 0.1 % масс.) значения функции $P(R) > 0$ на масштабах выше диаметра структур, $R \sim$ 6-60 нм, следовательно, их взаимодействие носит характер притяжения. При $C = C^*$ = 0.2 % масс. отрицательные величины $P(R)$ в интервале $6 < R \le 60$ нм показывают понижение концентрации молекул относительно среднего по объему образца, т.е. для частиц характерно отталкивание (рис. 52б,в). При доле фуллеренолов C = 0.5 %; 1.0 % масс. сплошной спектр в области $R \sim$ 20-60 нм демонстрирует как эффекты отталкивания, $P(R) < 0$, так и притяжения, $P(R) > 0$. В целом спектры $P(R)$ при концентрациях C = 0.05-1.0 % масс. описываются функцией

$$P(R) = g_1R^2exp(-R/R_{C1}) + g_2R^2exp[-(R-L_A)^2/R_{C2}^2] + g_3R^2exp(-R/R_{C3}) \quad (68)$$

Слагаемые с амплитудами $g_{1,2,3}$ характеризуют молекулярные (надмолекулярные) корреляции с масштабами $R_{C1,2,3}$. В ряде случаев вторая компонента описывает отталкивание частиц на расстоянии ~ L_A. Параметры функции (68) приведены в Приложении Е и на рис. 53.

В разбавленных системах (C = 0.05; 0.1 %) на масштабах $R \leq 1$ нм видны малые группы с количеством частиц m_1 ~ 1 (рис. 54), т.е. практические это отдельные молекулы. Геометрический радиус таких групп $R_S = (3/4)R_{C1} \approx 0.45$ нм в сферическом приближении примерно отвечает размеру фуллеренола (рис. 53а).

С некоторой вероятностью группы образуют агрегаты размером ~ R_{C2} ~ 3 нм, но в среднем степень агрегации низкая, m_2 ~ 1-2. Следующий уровень интеграции – крупные структуры радиусом R_{C3} ~ 30 нм (рис. 53б,в), в каждой из которых m_3 ~ 60 молекул (рис. 54). Таким образом, при низких концентрациях реализуется трехуровневая организация фуллеренолов в воде.

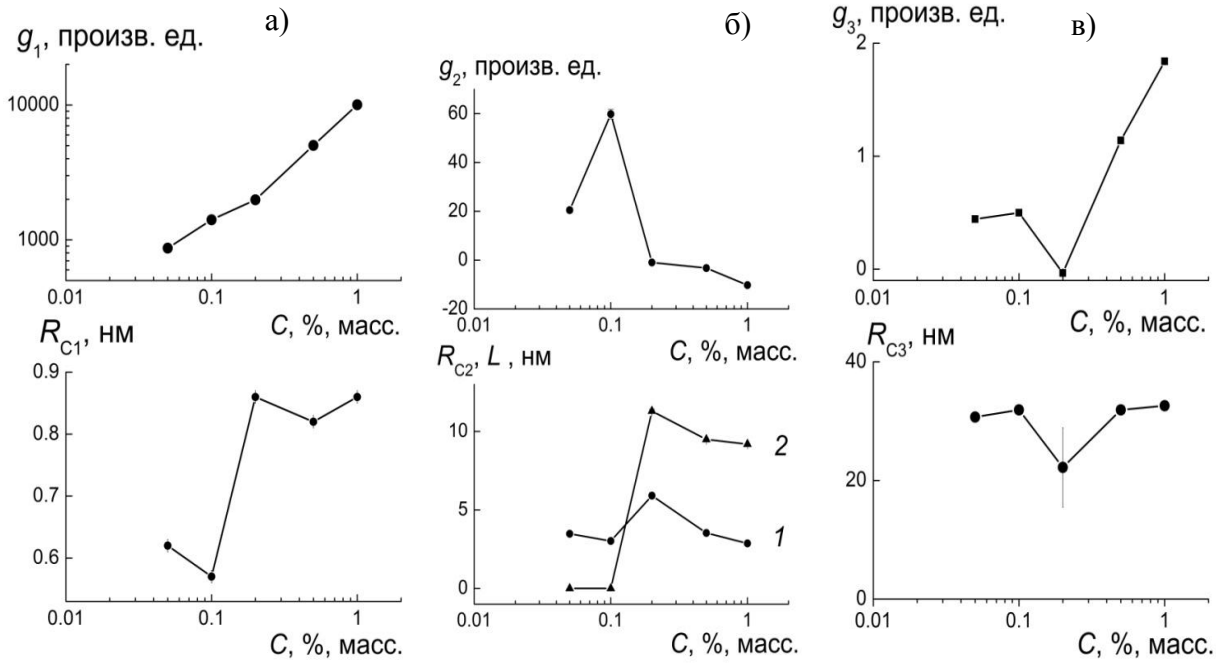


Рисунок 53 - Параметры первой (а), второй (б) и третьей (в) компоненты функции (3): амплитуда g_2, радиус корреляции R_{C2} и размер исключенного объема L (б, данные 1 и 2), характеризующие отталкивание молекулярных групп радиусом R_{C1} ~ 0.9 нм.

При содержании фуллеренолов в системе 0.2% масс. гидрофобные взаимодействия становятся достаточными, чтобы вызвать конденсацию молекул в компактные группы малого радиуса корреляции R_{C1} ~ 0.9 нм, в которых молекулы уже не различимы. Группа в сферическом приближении диаметром ~ $2(4/3)R_{C1}$ ~ 2.4 нм представляют собой сборку из небольшого числа молекул, в среднем m_1 ~ 2 (рис. 54). Группы взаимно отталкиваются в растворе, радиус исключенного объема для них составляет L ~ 11 нм.

При концентрировании систем (C> 0.2 %) размер групп R_{C1} ~ 0.9 нм и степень агрегации m_1 ~ 2 сохраняются, но их отталкивание ослабевает. В результате, размер исключенного объема сокращается, L ~ 9 нм. При этом продолжают существовать корреляции групп на масштабах ~ R_{C3} ~ 30 нм (рис. 53б,в), хотя соответствующая степень интеграции снижается, m_3 ~ 10.

Наблюдаемые явления структурирования при низких долях фуллеренолов $C_{70}(OH)_{30}$ ($C \leq 1.0$ % масс.) в основном соответствуют нейтронным данным (рис.47б), демонстрирующим образование малых группы (1.1-1.3 нм), объединенных в структуры радиусом ~ 4-7 нм, между которыми видны корреляции на масштабах ~ 30 нм (Приложение Е).

По данным нейтронного и рентгеновского рассеяния складывается картина эволюции структуры растворов $C_{70}(OH)_{30}$ в широком диапазоне концентраций C = 0.05 – 22 % масс.

В сильно разбавленных системах ($0.05 \leq C \leq 0.1$ % масс.) видны практически отдельные фуллеренолы и разреженные агрегаты (радиус корреляции ~ 3 нм), из которых образуются крупномасштабные структуры ~ 30 нм. По достижении критической концентрации C^* = 0.2 % масс. происходит локальная конденсация фуллеренолов в группы размером ~ 1 нм. В растворе для них преобладает отталкивание на расстояниях на порядок выше их размера. Рост содержания фуллеренолов до 1.0 % и выше (2-22 % масс.) вызывает кластеризацию групп на масштабах R ~ 20-50 нм.

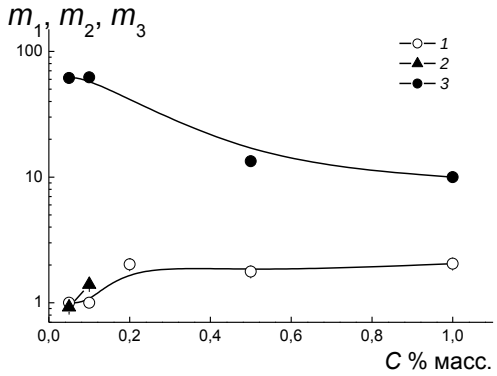


Рисунок 54 - Числа фуллеренолов m_1 (1) в первичной группе и числа агрегации m_2, m_3 (2,3) в разбавленных водных растворах $C_{70}(OH)_{30}$ в зависимости от концентрации.

3.4 Динамическое рассеяние света в водных растворах фуллеренола $C_{70}(OH)_{30}$

Методом лазерной корреляционной спектроскопии (спектрометр НИЦ КИ - ПИЯФ) найдены распределения молекулярных агрегатов $C_{70}(OH)_{30}$ по размерам в водных растворах (pH ~5.6), используя данные при углах рассеяния 20, 30, 45, 60 град. для получения более надежной информации. Растворы очищали двукратным высокоскоростным центрифугированием (предварительно - до заливки в кювету, затем непосредственно в кювете).

Измерения выполнены как в низкочастотной области спектра рассеяния – 1, 2 и 4 кГц для детализации распределения сравнительно крупных агрегатов, так и в высокочастотной области (16, 32 и 64 кГц), чтобы выявить мелкие фракции. Из обработки данных методом регуляризации найдены распределения частиц по гидродинамическим размерам (удвоенный гидродинамический радиус).

Согласно данным на углах рассеяния 45 и 60 град. обобщенный спектр частиц по размерам (рис. 55) демонстрирует фракции в интервалах диаметров частиц 0,7-2 нм и 10-30 нм, а также крупные образования (100-1000 нм), недоступные для наблюдения в нейтронных и синхротронных опытах.

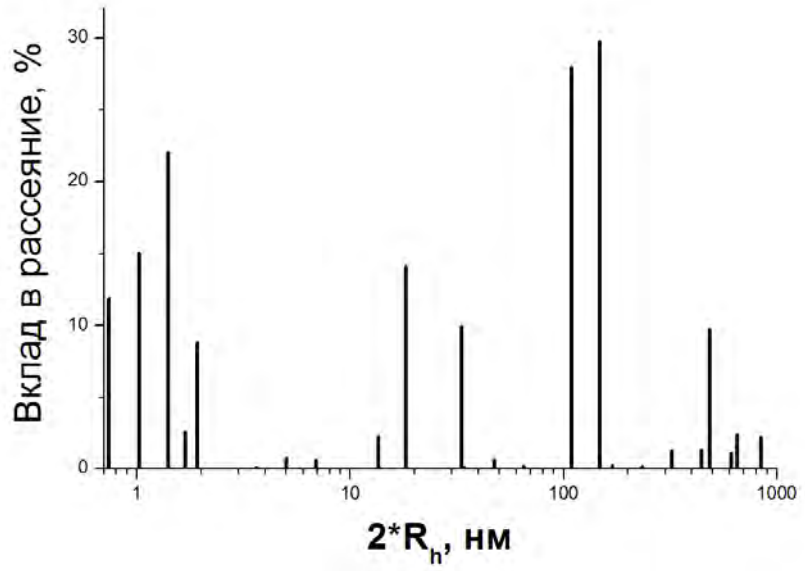


Рисунок 55 - Распределения агрегатов $C_{70}(OH)_{30}$ по размерам в воде (pH = 5.6), спектры измерены в полосе 16 кГц.

Анализ водных растворов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ методами рассеяния нейтронов, рентгеновских лучей и света выявил сложную надмолекулярную организацию этих систем и регулярную зависимость параметров структур (размеров, чисел агрегации) на каждом из уровней от химического строения молекул и их содержания в растворах. При этом поведение $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ в водной среде не обнаруживает радикальных различий.

Для водных систем фуллеренолов в широком диапазоне концентраций, от сильно разбавленных до концентрированных (0.05-22 % масс.), на шкале масштабов до 100 нм характерна трехуровневая организация, последовательно образованная малыми молекулярными группами (радиус корреляции ~ 1 нм), связанными в промежуточные агрегаты (радиус ~ 3-5 нм), которые интегрированы в крупные структуры размером ~30 нм.

Структурная эволюция ансамблей фуллеренолов по мере концентрирования растворов заключается в том, что на первичном уровне размер молекулярных групп и степень агрегации в

них меняются незначительно, тогда как степень интеграции этих групп на втором и третьем уровнях возрастает на порядок, т.е. в концентрированных системах устанавливается координация (ближний порядок) в расположении групп внутри агрегатов и соответственно агрегатов внутри крупных структур.

В следующей главе проведено исследование органических и водных систем эндоэральных фуллеренов с целью установления механизмов структурирования, оценки параметров агрегации в зависимости от изменения различных внешних факторов.

Глава 4. Структурирование растворов эндофуллеренов и эндофуллеренолов гадолиния

В связи перспективами применений металлофуллеренолов в качестве маркеров, диагностических и терапевтических средств (в MTR, терапии нейродегенеративных заболеваний Альцгеймера, Паркинсона) важен анализ их поведения в водных растворах, приближенных к среде живых организмов.

До последнего времени такого рода опыты были затруднены малой доступностью этих редких веществ даже в лабораторных количествах. В настоящей работе развиты методы приготовления парамагнитных ЭМФ, в первую очередь с гадолинием. Заключенный в углеродный каркас, он наиболее интересен для магнитно-резонансной томографии: семь не спаренных электронов на 4*f*-орбитали и один, локализованный на фуллереновом каркасе, дают вклад в магнитный момент молекулы $Gd@C_{82}$. Растворенные в воде фуллеренолы $Gd@C_{82}(OH)_X$ ускоряют спиновую релаксацию её протонов, т.к. ионы Gd дипольными силами действуют на магнитные моменты протонов водных молекул, ассоциированных с ОН-группами фуллеренола [124]. За счет этого Gd-фуллеренол создает в биологической ткани контраст на порядок выше, чем эффект коммерческих препаратов (хелатных комплексов Gd) [228]. Повышенный эффект связывают также с агрегаций производных ЭМФ, например, $Gd@C_{82}(OH)_xO_y$ с большим числом аддендов [229], гидроксилированных ЭМФ с лантаноидами (La, Ce, Gd, Dy, Er), особенно $Gd@C_{82}(OH)_n$ [116].

Постановка биомедицинских задач требует предварительного анализа поведения ЭМФ в водных (физиологических) растворах при вариации концентрации, pH, температуры. Взаимодействия производных ЭМФ в растворах регулируются за счет типа и количества пришиваемых функциональных групп [230]. Негативным фактором здесь могут быть примеси на поверхности фуллеренолов, вызывающие агрегацию и риски образования тромбов в кровеносных сосудах испытуемых животных [231].

Отсюда очевидна актуальность изучения растворов металлофуллеренолов в зависимости от суммы факторов (типа инкапсулируемого атома, концентрации, pH среды,

температуры, наличия пустых фуллеренолов) и в сравнении с явлениями кластеризации $Gd@C_{82}$ в органических средах.

4.1 Анализ молекулярной самоорганизации в растворах высших пустых и эндофуллеренов гадолиния

4.1.1 Синтез и характеризация фуллеренов C_{84} и эндофуллеренов $Gd@C_{82}$

Высшие фуллерены и ЭМФ гадолиния синтезировали в электродуговом генераторе с использованием графитовых трубчатых стержней, наполненных смесью оксида гадолиния (1.0 % ат.) и порошкообразного графита (время испарения – 2,5 часа, ток – 110–120 А, давление гелия – 380 мм.рт.ст., расстояние между электродами – 8 мм). В аппарате Сокслета фуллеренсодержащую сажу (ФСС) подвергали экстракции, сначала извлекая пустые фуллерены орто-ксилолом (более 60 % C_{60} и C_{70}), затем в ходе основного процесса, выделяя ЭМФ диметилформамидом (ДМФА). Длительность процесса составляла 18-20 часов, при этом экстрагировалось до 90-95 % растворимой фракции, включающей фуллерены и ЭМФ.

Стадию упаривания растворителя для получения сухого экстракта исключили, т.к. азотсодержащий растворитель мог образовывать слабые комплексы с фуллеренами с последующей олигомеризацией ЭМФ при удалении растворителя в роторном испарителе. Из ДМФА фуллерены переводили в орто-ксилол в делительной воронке путем жидко-жидкостной экстракции с удалением ДМФА в избыток воды. Раствор фильтровали и многократно промывали дистиллированной водой, чтобы удалить остатки ДМФА. Орто-ксилольный раствор фуллеренов, обогащенный ЭМФ $Gd@C_{82}$ (рис. 56), после фильтрования концентрировали на роторном испарителе при температуре не выше 60^oC для дальнейшего анализа [82].

Для HPLC-анализа и разделения применяли высокоэффективный жидкостной хроматограф Shimadzu LC-20 с системой обработки данных «Lab Solutions». Разделение и окончательную очистку фракций фуллеренов проводили на хроматографических колонках: аналитическая колонка Buckyprep 4,6×250 мм; полупрепаративная колонка BuckyPrep 10x200мм; полупрепаративная колонка BuckyPrep M 10x200. Пики регистрировали по поглощению на длине волны 330 нм.

Концентрированный на роторном испарителе орто-ксилольный раствор, обогащенный фракцией высших пустых фуллеренов и ЭМФ, делили в две стадии. Первичное разделение - на полупрепаративной колонке BuckyPrep (подвижная фаза - орто-ксилол, скорость элюента - 3,2 мл/мин, λ=390 нм). При этом были собраны две фракции: 1) в интервале 12-16 минут – высшие фуллерены, 2) 16-21 мин. – $Gd@C_{82}$. Анализ фракций на аналитической колонке BuckyPrep (рис. 56), позволил идентифицировать C_{84} и $Gd@C_{82}$ с чистотой 70% и 95% , соответственно.

а) б)

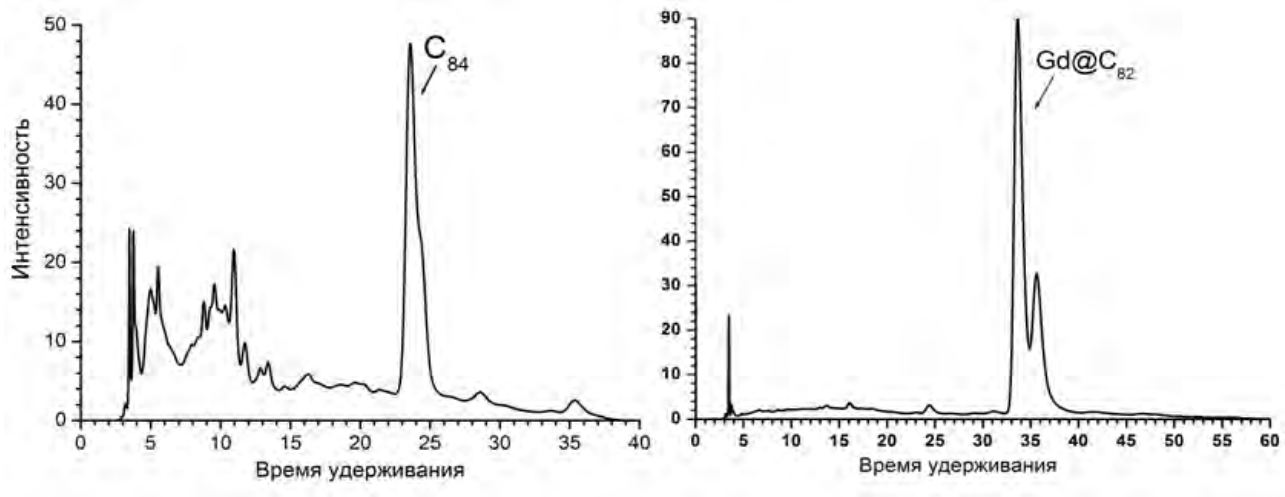


Рисунок 56 - Хроматограмма фракций 1 и 2 после первой стадии препаративного разделения: а) C_{84} (70 %); б) $Gd@C_{82}$ (95 %).

Дополнительная очистка фракции высших фуллеренов для получения высокочистого C_{84}, проводилась на колонке BuckyPrep. Для окончательной очистки Gd-фуллеренов использовали специальную колонку BuckyPrep M Cosmosil, разработанную фирмой NacalaiTesqueInc. для разделения металлофуллеренов. В ней порядок выхода фракций пустых и металлофуллеренов - обратный по сравнению с BuckyPrep. Комбинация колонок позволят разделить плохо разрешенные на BuckyPrep пики.

Полученные образцы были охарактеризованы хроматографическим и масс-спектрометрическим методами, а также с помощью оптической спектроскопии (рис. 57-59). Масс-спектрометрический анализ высокочистых образцов $Gd@C_{82}$ и C_{84} выполнен на приборах ионно-циклотронного резонанса Varian с Фурье-преобразованием и Ultraflextreme (Bruker). Спектры образцов $Gd@C_{82}$ и C_{84} снимали при стандартной настройке прибора (500 – 4500 Да) без использования матрицы. Регистрировали положительные ионы при минимальной мощности лазера, вблизи порога появления ионов с целью подавления возможной фрагментации.

Для фракций C_{84} и $Gd@C_{82}$ методом масс-спектрометрии и хроматографии установлена высокая чистота указанных образцов (> 99%) с незначительной примесью преимущественно высших фуллеренов.

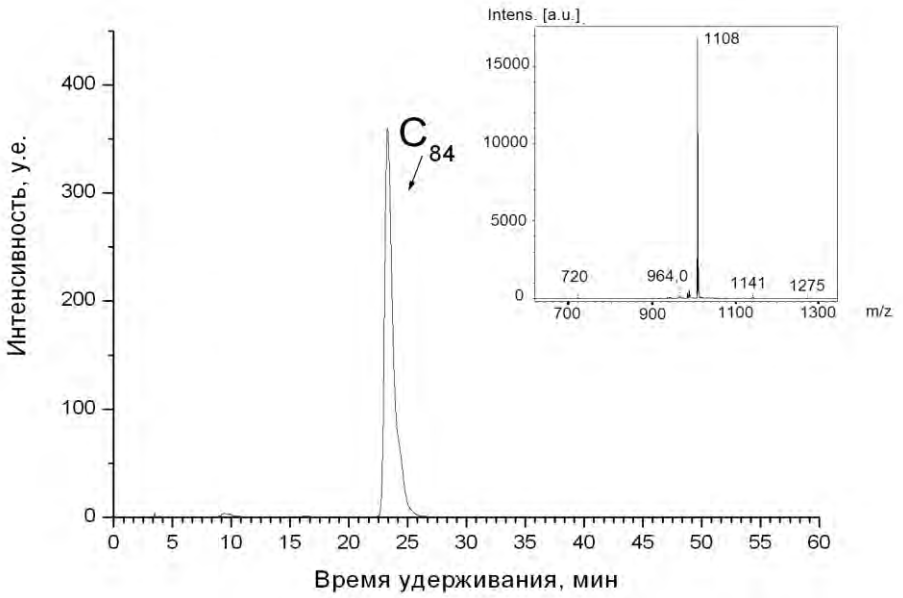


Рисунок 57 - Хроматограмма высокочистого C_{84}. Вставка - масс-спектр C_{84}.

На хроматограмме (рис. 58) $Gd@C_{82}$ представлен двумя пиками разной интенсивности для двух структурно-пространственных изомеров, отличающихся строением кейджа при одинаковом числе атомов углерода. Более интенсивный пик с меньшим временем удерживания относится к I изомеру $Gd@C_{82}$, второй, менее интенсивный, – к изомеру II $Gd@C_{82}$. Получение изомерно-чистых фракций $Gd@C_{82}$ не входило в задачу данного исследования, однако было необходимо выяснить, что полученная фракция это чистый $Gd@C_{82}$ без примесей пустых фуллеренов.

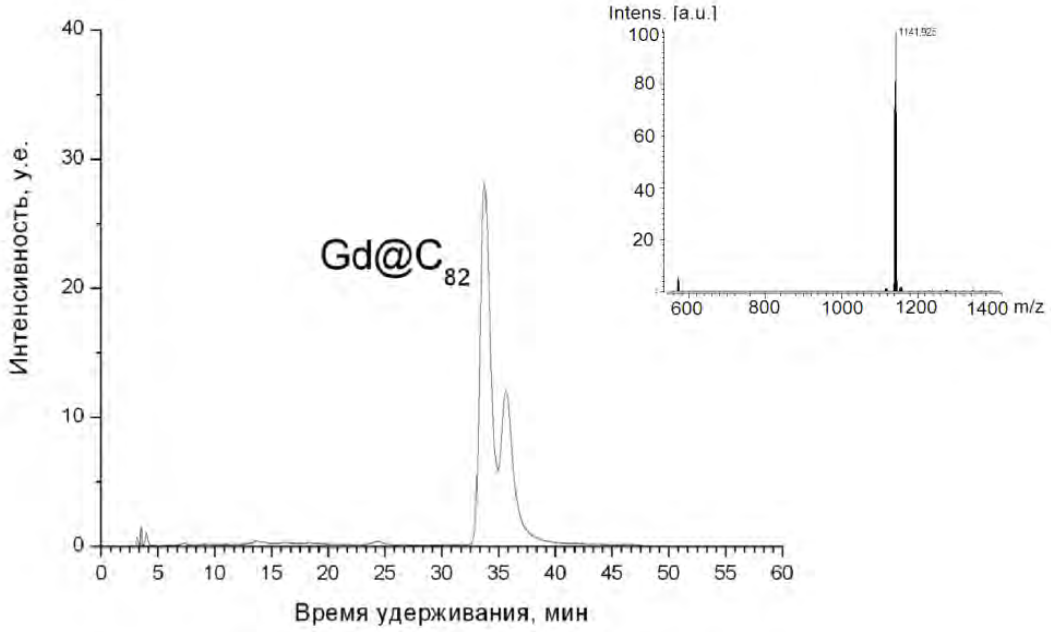


Рисунок 58 - Хроматограмма высокочистого $Gd@C_{82}$. Вставка - масс-спектр$Gd@C_{82}$

Спектры оптического поглощения, полученные на спектрофотометре СФ 2000 в диапазоне длин волн 210-1100 нм (рис. 59), имеют некоторые отличия от данных [232,233]. Такое различие может быть связано с тем, что $Gd@C_{82}$ находится в виде анионной или протонированной молекулы, поэтому характерные пики [234] в данном диапазоне длин волн не наблюдаются. Данный результат может быть связан также с образованием аддуктов металлофуллерена с ДМФА или продуктами его высокотемпературного разложения при экстракции [235]. Однако, спектр поглощения $Sc_3@C_{82}$, выделенного из сажи экстракцией без применения ДМФА (экстракцией в сероуглероде) имеет аналогичный бесструктурный вид [236].

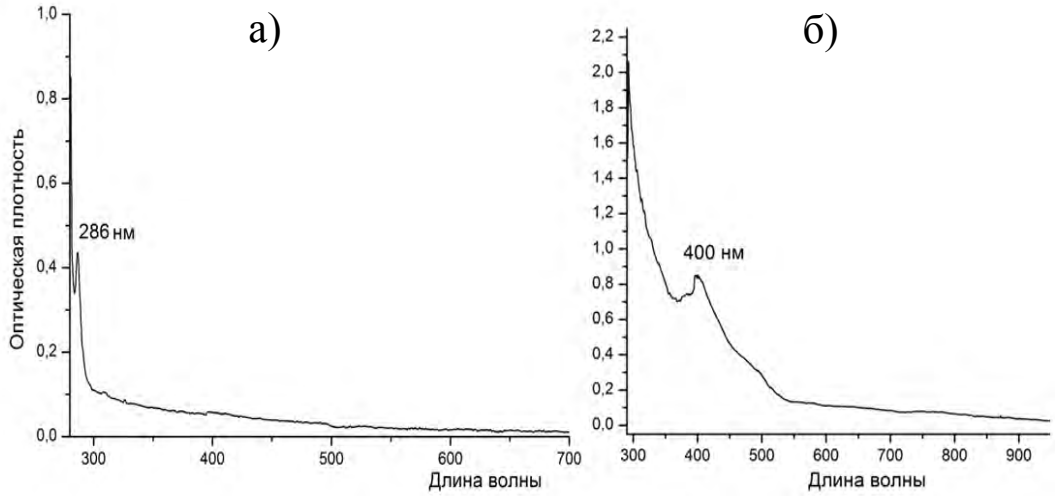


Рисунок 59 - Спектры оптического поглощения: а) $Gd@C_{82}$; б) C_{84}

4.1.2 Малоугловое рассеяние нейтронов в растворах ЭМФ

Для анализа степени агрегации молекул фуллеренов в о-ксилоле были проведены измерения малоуглового рассеяния нейтронов на дифрактометре «Мембрана-2 (ПИЯФ НИЦ КИ) при 20°С в диапазоне переданных импульсов (векторов рассеяния) $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.04 - 1.6$ нм$^{-1}$ (θ – угол рассеяния, длина волны нейтронов $\lambda = 0.3$ нм, ширина спектра $\Delta\lambda/\lambda = 0.25$). Были сняты спектры интенсивностей рассеяния $I_0(q)$ и $I_S(q)$ для растворителя (протонированного) и раствора образца в орто-ксилоле, содержавшего 4,1 мг/см^3 высокообогащенной смеси (~ 94%) $Gd@C_{82}$.

Ставилась задача наблюдения парных молекулярных корреляций в растворе на расстояниях $R \geq r_{int}$, сопоставимых со средним расчетным расстоянием r_{int} между молекулами эндофуллеренов в приближении их однородного распределения в образце, а также возможных корреляций молекул в составе агрегатов, образование которых не исключалось ввиду склонности фуллеренов к ассоциации в растворах. При относительно высоких импульсах функция $q^2I_C(q)$ демонстрирует широкий максимум (рис. 60), положение которого $q^* \approx 1.3$ нм$^{-1}$ определяется характерным расстоянием R_{int} между рассеивающими центрами. В данном случае положение максимума функции $q^2 sin(qR_{int})/(qR_{int})$ позволяет оценить указанное расстояние, $R_{int} \approx 6.0$ нм.

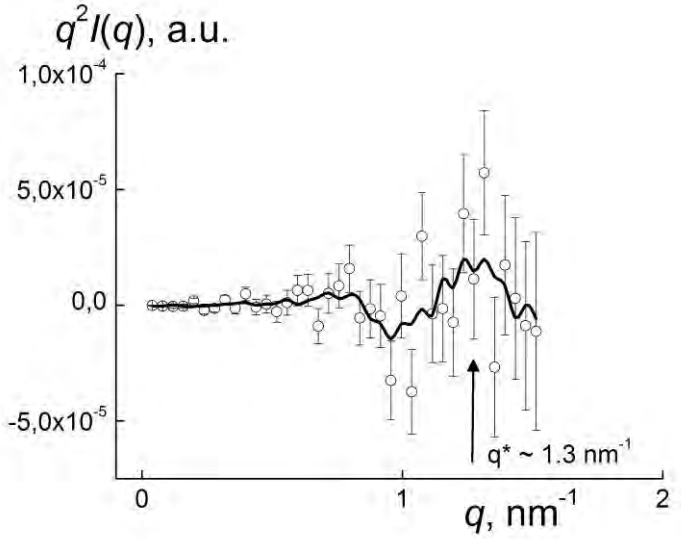


Рисунок 60 - Зависимость интенсивности рассеяния в представлении $q^2I_C(q)$ (a.u.) от импульса (q) нм$^{-1}$ для раствора смеси ЭМФ и фуллеренов в о-ксилоле. *Линия*– сплайн-функция.

Это расстояние несколько меньше, чем расчетная величина r_{int} для идеального молекулярного раствора, т.е. очевидно, что происходит лишь слабая ассоциация фуллеренов и ЭМФ в растворе. Число агрегации оценивается из соотношения $m = (r_{int}/R_{int})^3 \approx 2$.

Таким образом, в растворе фуллерены и ЭФМ в среднем находятся в виде молекулярных пар на характерном расстоянии $R_{int} \approx 6.0$ нм, и данная система близка к молекулярному раствору.

4.2 Кластеризация эндофуллеренолов гадолиния в водных растворах

4.2.1 Синтез и характеризация фуллеренолов гадолиния

В данном разделе были исследованы водорастворимые эндоэдральные комплексы 4f элемента – гадолиния с общей формулой $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$. Исходный продукт $Gd@C_{2n}$ в составе смеси, содержавшей пустые фуллерены C_{2n} (80 % по массе составляли молекулы C_{60}), синтезировали электродуговым способом с последующей экстракцией из фуллеренсодержащей сажи диметилформамидом с добавлением катализатора. Этот продукт служил прекурсором для приготовления гидроксилированных эндофуллеренов $Gd@C_n(OH)_{38-40}$ по методу [237]. Фуллеренолы $Gd@C_n(OH)_{38–40}$ очищали от примесей и следов растворителей в ходе двукратной перекристаллизации.

Образцы анализировали на времяпролетном масс-спектрометре (TOF-MS) ReflexIV фирмы Bruker и масс-спектрометре с ионно-циклотронным резонансом и Фурье-преобразованием (ICRFT) фирмы Varian. В составе образцов преобладали молекулы фуллеренолов $Gd@C_{2n}(OH)_X$, где $2n$ = 82, 84, X = 38-40, что определяло их среднюю молекулярную массу 1816 ± 29 Да. Кроме этого, на измеренных масс-спектрах [238] наблюдали пики, принадлежавшие $C_{60}(OH)_{30-40}$ и более тяжелым фуллеренолам – $C_{2n}(OH)_X$ ($2n$ = 86, 88, 90 … 208). Однако их присутствие последних можно считать не существенным, так как суммарное содержание тяжелых фуллеренов C_{2n} в фуллереновой саже составляло лишь 1.5 мас. %. Результирующий состав образца: 4,7 % масс. гадолиния, что соответствует массовому составу - 55 % $Gd@C_{82}(OH)_{38-40}$ и 46% пустотелых фуллеренов $C_{60}(OH)_{30-40}$.

Наличие ОН-групп у водорастворимых молекул фуллеренолов было подтверждено с помощью ИК-спектрометрии (ИК-Фурье спектрометр ФСМ 12-01) (рис. 61). Как видно из рис.61, присутствие металла не ведет к проявлению в ИК-спектрах эндофуллеренов тех или иных полос, которые бы не наблюдались в спектре соответствующего пустого фуллерена. Спектры эндофуллеренолов имеют характерные полосы 3427, 1627, 1390 и 1078 $см^{-1}$, отражающие наличие окисленных единиц на углеродном каркасе. Значениям волнового числа 3427 $см^{-1}$ и 1390 $см^{-1}$ соответствуют колебания νO-H и δO-H. Связи углерода и кислорода характеризуются волновыми числами 1627 $см^{-1}$ (νC=O) и 1078 $см^{-1}$ (νC-O), что отражает наличие карбонильных, кетоновых, спиртовых групп. Также присутствуют линии, отвечающие колебаниям связи C-C (523-570 $см^{-1}$), характерные для пустых фуллеренов (фуллеренолов) [179].

По растворимости образцы относятся к фуллеренолам высокой степени гидроксилирования с количеством ОН-групп по методу термической оценки числа заместителей [227] равным 38-40.

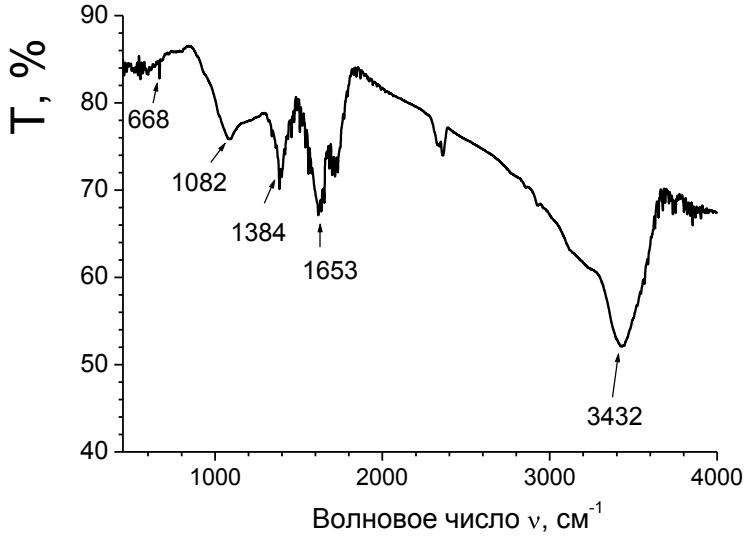


Рисунок 61 - ИК-спектр образца фуллеренола $Gd@C_n(OH)_{38–40}$

С помощью метода EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) для эндофуллеренолов $Gd@C_n(OH)_{38–40}$ было установлено положение атома металла в окружении углерода. В опытах на порошках и водных растворах эндофуллеренолов в дисперсионной моде измеряли интенсивности первичного пучка $I_o(E)$ и спектры поглощения образцов $I_x(E)$ в зависимости от энергии излучения, размещая образцы в фокусе изгибного кристалла Si (станция EXAFS-D, Синхротронный источник Курчатовского Центра). Условия измерений: радиус изгиба кристалла-монохроматора – 7,64 м; время экспозиции 10-120 сек; ток накопителя 68,2 – 87,6 мА; угол Брэгга 16, 1400° и 15,8708°. Полученные данные обрабатывали с помощью пакета программного обеспечения ImageJ для расчёта радиусов координационных сфер и относительных амплитуд сигналов (программа Athena). Результаты обработки EXAFS-данных программой Athena [218] представлены на рис. 62 для порошкового образца.

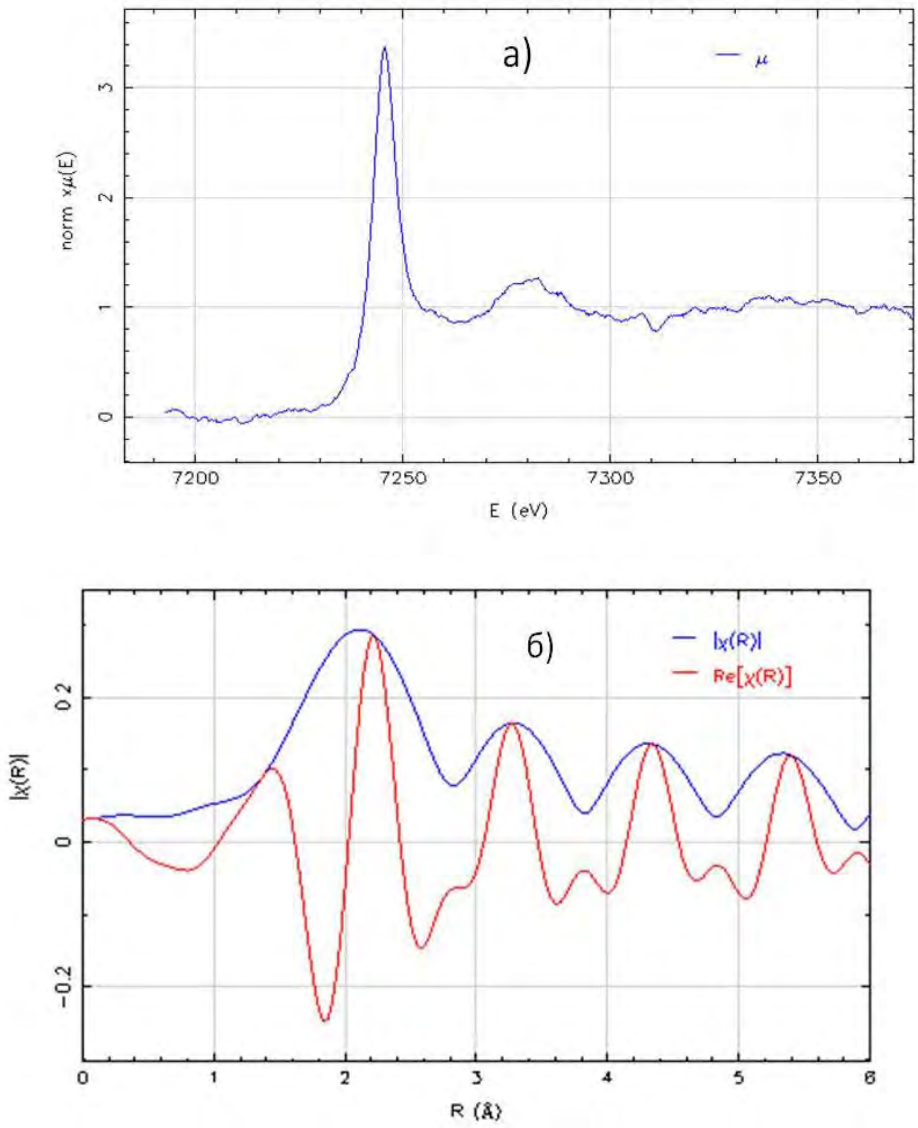


Рисунок 62 - Результаты обработки EXAFS-данных для порошка фуллеренолов $Gd@C_n(OH)_{38–40}$: а) нормированный график зависимости коэффициента поглощения от энергии СИ; б) Фурье-трансформанта EXAFS К-спектров.

В итоге расчетов найдены координационные числа атома гадолиния n_{1-3} и расстояния от него до соседних атомов r_{1-3}: n_1 = 6, r_1 = 0,21 нм; n_2= 24, r_2 = 0,32 нм; n_3= 42, r_3 = 0,43 нм. Радиус r_1 = 0,21 нм больше длины связи С-С фуллерена (0,146 нм) [239]. Следовательно, атомы гадолиния не замещают атомы углерода. В аналогичных опытах на водных растворах фуллеренолов показано, что при переходе от порошка к раствору радиусы углеродного окружения атомов металлов не меняются.

Найденные величины радиусов согласуются с данными для ЭМФ с гадолинием, а также для молекул с другими атомами: $Y@C_{82}$ (r_1 = 0,253±0,002 нм, r_2 = 0,24±0,005 нм) [214], $La@C_{82}$ (99,9%) (r_1 = 0,247±0,002 нм, r_2 = 0,294±0,007 нм) [216], $Gd@C_{82}$ (36% масс.) (r_1 = 0,249±0,001 нм, r_2 = 0,293±0,001 нм) [217]. Авторы [240] провели теоретические расчеты

положения атома La относительно каркаса C_{82} в двух вариантах: снаружи над 6-членным кольцом и внутри под ним. В первом варианте набор расстояний La-C – 2,4 Å и 3,8 Å не соответствовал эксперименту, во втором - расстояния – 2,4 Å, 3 Å, 3,4 Å и 4,2 Å были близкими к экспериментальным данным тех же авторов в подтверждение эндоэдральной структуры анализируемых молекул. Второй набор расстояний [240] примерно согласуется с величинами радиусов для изученного в настоящей работе объекта (в виде порошка, раствора). Это дает основания считать, что образец содержит эндофуллеренол $Gd@C_{82}(OH)_{38\text{-}40}$.

Дальнейшие опыты были посвящены изучению структурирования фуллеренолов непосредственно в растворах (рассеяние нейтронов, рентгеновских лучей), а также при их высаживании на подложки (атомно-силовая микроскопия).

4.2.2 Нейтронное рассеяние в растворах фуллеренолов

В экспериментах использовали приготовленные в ПИЯФ образцы фуллеренолов, содержавшие 55 % масс. $Gd@C_{82}(OH)_{38\text{-}40}$. Диапазон концентраций фуллеренолов в легкой воде C = 0.33 – 3.3 % масс. выбирали, исходя из предела растворимости. Растворы готовили путем разбавления от максимальной концентрации, при этом pH раствора менялся в небольших пределах (2,7-3,6), т.е. зарядовое состояние фуллеренолов оставалось стабильным.

Фуллеренолы в легкой воде изучали при 20°C в интервале переданных импульсов q = 0,04 – 0,8 $нм^{-1}$ (установка «Мембрана-2»). Распределение интенсивности рассеяния $I(q)$ от раствора (слой толщиной 1 мм) корректировали на величину фона, вклад прошедшего (не рассеянного) пучка, нормировали на значение трансмиссии образца для нейтронов (~ 70 %). Трансмиссии для водного буфера и образцов различались на величины ~ 1 %, т.е. наблюдалось преимущественно однократное рассеяние на фуллеренолах в растворе. Общее ослабление пучка определялось, в основном, некогерентным рассеянием на протонах в составе воды и гидроксильных групп фуллеренолов. Чтобы получить сечения рассеяния образцов в абсолютных единицах, данные нормировали на интенсивности рассеяния, измеренные для слоя легкой воды в 1 мм (стандарт сечения), затем умножали результат на известное сечение рассеяния для $см^3$ воды при использованной длине волны нейтронов.

Сечения рассеяния растворов $d\Sigma(q)/d\Omega$ в единицу телесного угла показаны в зависимости от импульса q = 0.04 - 0.8 $нм^{-1}$ на рис. 63. В двойных логарифмических координатах наблюдается степенное поведение сечений $d\Sigma(q)/d\Omega \sim 1/q^D$ с показателями $2 < D < 3$, характерными для рассеяния на массовых фракталах. Поэтому для описания данных выбрана модельная функция рассеяния, $d\Sigma / d\Omega(q) = \frac{I_0}{(1+(R_C q)^2)^{D/2}} + B$. Найденные из аппроксимации

данных функцией (1) параметры I_0, R_C, D и связанные с ними физические величины приведены в табл. 1 в зависимости от концентрации фуллеренолов.

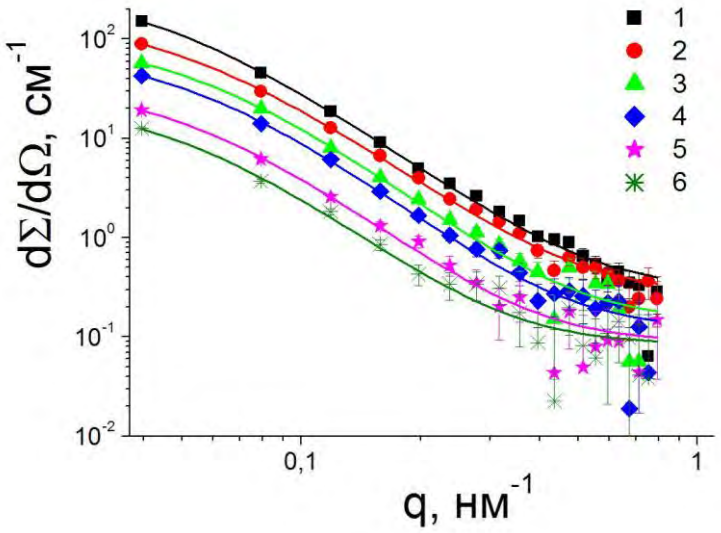


Рисунок 63 - Зависимости сечений рассеяния от переданного импульса для растворов фуллеренолов с концентрациями C = 3,29; 2,63; 1,97; 1,32; 0,66; 0,33 % масс.(1-6). Линии – функции аппроксимации (66).

В качественном отношении q-зависимости сечений растворов при различных концентрациях подобны друг другу, однако с ростом доли фуллеренолов показатель D = 2,33 - 2,73 увеличивается, указывая на переход к более плотным и компактным агрегатам, когда радиус корреляции снижается, R_C = 32-20 нм (Приложение Ж). Такого рода структуры с показателем $2 < D < 3$ относят к массовым фракталам. Обычно они формируются по механизму диффузионно-ограниченной агрегации (DLA).

Моделирование данных в импульсном пространстве в терминах эффективных параметров (I_0, R_C, D) дает лишь начальное представление о структурировании растворов. Чтобы получить развернутую картину их структурной организации, восстанавливали распределения расстояний между центрами рассеяния (ядрами атомов, молекулами) $P(R) = R^2\gamma(R)$ (пакет ATSAS) (рис. 64а). Функции $\gamma(R) \sim \langle\Delta\rho(0)\Delta\rho(R)\rangle$ описывают корреляции между ними через усредненное произведение отклонений плотности длины когерентного рассеяния в точках, разделенных расстоянием R (рис. 64б).

Спектры P(R) отражают картину локализации частиц в сферическом слое радиусом R вокруг некоторой частицы (рис. 64а). В согласии с данными в импульсном пространстве (рис. 63), функции $P(R)$ демонстрируют широкий пик. Позиция его максимума, $R_m \sim$ 25-30 нм, соответствует найденному выше масштабу корреляций $R_C \sim R_m$ (Приложение Ж). При сохранении общей картины корреляций, амплитуда пика растет с увеличением концентрации,

что свидетельствует о стабильных формах пространственной организации фуллеренолов. Чтобы извлечь более детальную информации о ней, проведен анализ поведения функций $\gamma(R)$. Они описываются бимодальными распределениями (рис. 64б, Приложение И)

$$\gamma(R) = g_1 exp(-R/R_1) + g_2 exp[-(R/R_2)^2] \quad (69)$$

Первое слагаемое отражает молекулярные корреляции на масштабе R_1~ 5.0-6.7 нм. При данном размере, степень агрегации в структуре довольно высокая $m_1 \geq 10^2$ (рис. 65). В среднем, каждый агрегат имеет в ближайшем окружении в пределах радиуса корреляции R_2 ~ 35-40 нм аналогичные частицы в количестве m_2 ~ 3-5 (рис. 65).

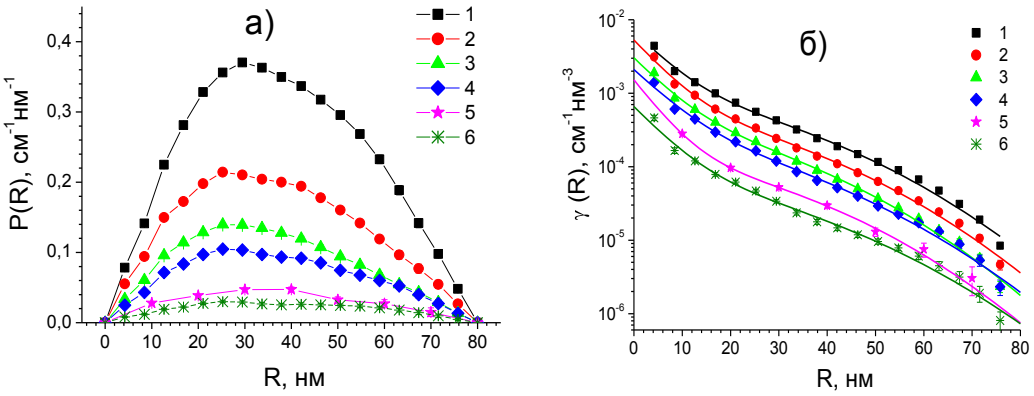


Рисунок 64 - а) Спектры P(R) для водных растворов фуллеренолов; б) Корреляционные функции γ(R) и аппроксимирующие кривые (2).Концентрация C = 3,29; 2,63; 1,97; 1,32; 0,66; 0,33 % масс. (1-6).

Для каждой концентрации фуллеренолов число агрегации m_1 (рис. 65) находили из парциального сечения рассеяния раствора $\sigma_{01} = m_1(\Delta K_F)^2 \varphi v_F$ в пределе $q \to 0$, где ΔK_F – фактор контраста молекулы фуллеренола объемом v_F относительно растворителя, φ – объемная доля фуллеренолов в растворе. Величина $\sigma_{01} = 4\pi\int\gamma_1(R)R^2dR$ - интеграл спектральной функции $\gamma_1(R) = g_1 exp(-R/R_1)$ с известными параметрами (Приложение И). Аналогично определяли сечения σ_{02}, используя функции $\gamma_2(R)$ – слагаемые в ур.(2). В итоге были получены относительные числа агрегации $m_2 = \sigma_{02}/\sigma_{01}$ (рис. 65).

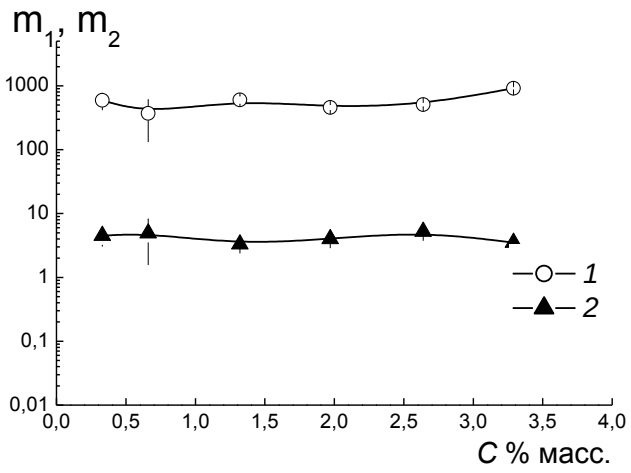


Рисунок 65 - Числа агрегации m_1, m_2 (1,2) в водных растворах в зависимости от концентрации фуллеренола $Gd@C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$

Проведенный анализ выявил двухуровневую структуру растворов. Первый уровень представлен агрегатами радиусом R_1= 5-6 нм. В занимаемой агрегатом области объемом $8\pi R_1^3 \sim (5\text{-}6)10^3$ нм^3 находится $m_1 \sim$ 400-900 молекул, степень его заполнения фуллеренолами $\leq$ 20 %, т.е. агрегат разреженный в согласии с моделью разветвленных фракталов размерностью $D \sim$ 2.3-2.7 (Приложение Ж).

Как видно из анализа, в растворах фуллеренолов масштабы молекулярных корреляций R_1 и R_2 и числа m_1, m_2, характеризующие степень агрегации на этих расстояниях, являются стабильными. При переходе от разбавленных систем к растворам вблизи порога насыщения сохраняется устойчивая структура ансамблей фуллеренолов.

В последующих синхротронных опытах были изучены растворы с низким содержанием фуллеренолов (C = 0.05 - 0.5 % масс.), чтобы выявить возможный переход от обнаруженной структурной организации к молекулярным растворам при разбавлении систем.

4.2.4 Кластеризация фуллеренолов в водных растворах по данным синхротронного рассеяния

В синхротронных опытах измеряли интенсивности рассеяния $I_0(q)$ и $I_S(q)$ в расширенном диапазоне векторов рассеяния для воды и раствора, содержащего 0,05-0,5% масс.фуллеренола. После вычета фона воды данные (рис. 66) аппроксимировали функцией из двух компонент

$$d\Sigma / d\Omega(q) = \frac{I_{01}}{(1+(R_1 * q)^2)^{D1/2}} + \frac{I_{02}}{(1+(R_2 * q)^2)^{D2/2}} + B, \qquad (70)$$

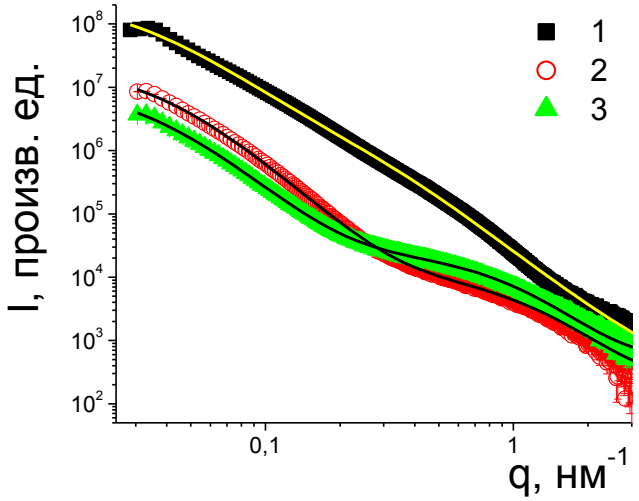


Рисунок 66 - Кривые интенсивности рассеяния синхротронного излучения в растворах фуллеренолов с концентрациями C = 0,5; 0,1; 0,05 % масс. (1-3). Линии – функции аппроксимации (70).

Функция (70) описывает два типа частиц с параметрами, представленными в Приложении К. При низких концентрациях (0.05; 0.1 % масс.) наблюдали малые объекты радиусом $R_1 \leq 1$ нм (масштаба отдельных молекул) с резкими границами (показатель D_1= 4). Они формировали крупные структуры радиусом R_2~ 26-30 нм с фрактальной поверхностью, которая имела размерность $D_s = 6 - D \sim 2.5$-2.7. Повышение доли фуллеренолов до 0.5 % масс. привело к троекратному увеличению радиуса малых объектов (молекулярных групп) до $R_1 \sim 3$ нм (Приложение К) и приросту размера крупных структур ($\leq$ 20 %), превратившихся в разветвленные фрактальные кластеры (размерность $D \sim 2.7$, Приложение К).

Дополнительно из данных для интенсивностей рассеяния (рис. 66) восстанавливали распределения расстояний $P(R) = R^2\gamma(R)$ между рассеивающими центрами и находили функции парных корреляций $\gamma(R)$ между ними (рис. 67). При низком содержании фуллеренолов (0.05 – 0.5 % масс.) функции $P(R)$ демонстрируют широкий пик с максимумом в позиции $R \sim 30$ нм (рис.67а) подобно нейтронным данным (рис. 64а) при концентрациях до 3 % масс. Отсюда можно заключить, что сильное разбавление не разрушает структуру растворов.

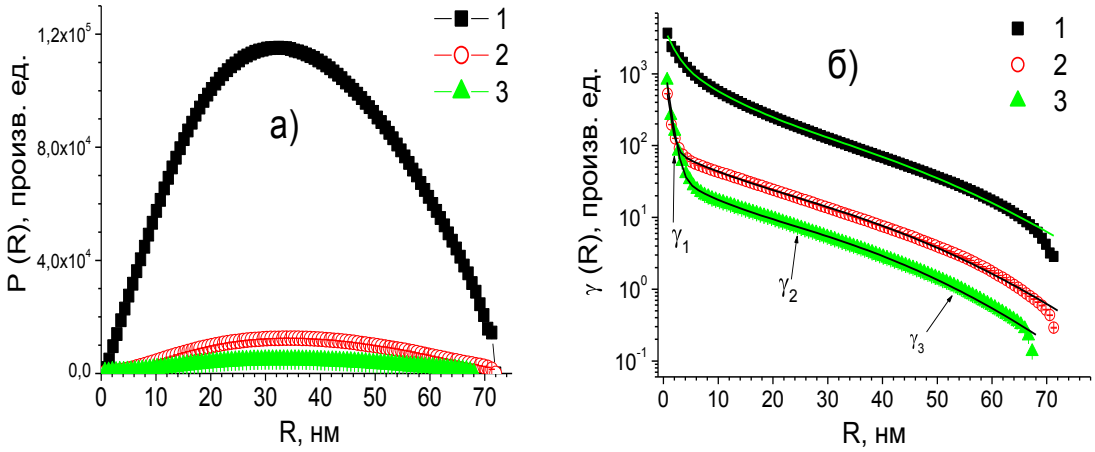


Рисунок 67 - а) Спектры распределения расстояний *P(R)* (а) и функции корреляций *γ(R)* (б) для растворов. Концентрация фуллеренолов *C* = 0,5; 0,1; 0,05 % масс.(1-3). Показаны кривые аппроксимации (4) (б).

В логарифмическом представлении данные *γ(R)* (рис 67б.) демонстрируют три участка корреляций: линейные зависимости $\gamma_{1,2}(R)$ и параболическую кривую $\gamma_3(R)$, что дает функцию

$$\gamma(R) = g_1 exp(-R/R_1) + g_2 exp(-R/R_2) + g_3 exp(-R^2/R_3^2) \quad (71)$$

с весовыми коэффициентами g_i и масштабами корреляций R_i (i = 1,2,3). Из аппроксимации данных функцией (71) найдены радиусы R_1 = 0.6-1.6 нм, R_2 = 7-9 нм, R_3 = 35-38 нм (Приложение Л).

В разбавленных системах (0.05; 0.1 % масс.) первый радиус приближается к размеру фуллеренола. Поэтому функцию $g_1 exp(-R/R_1)$ следует отнести к отдельным молекулам (число агрегации n_1 = 1, первый структурный уровень). Это дает способ нормировки данных для оценки чисел агрегации на первом уровне при концентрации 0.5 % масс. и на других уровнях структуры. При *C* = 0.5 % масс. было рассчитано число частиц $n_1 \approx 8$ в малой группе, имеющей радиус корреляции $R_1 \approx 1.6$ нм.

Отдельные частицы (малые группы) формируют второй структурный уровень - глобулярных агрегатов радиусом $R_2 \approx$ 7-9 нм, а они, в свою очередь, создают крупные структуры с радиусами $R_3 \approx$ 35-38 нм (Приложение Л).

При каждой концентрации для расчета степеней агрегации на структурных уровнях n_i (i = 1,2,3) компоненты функции (71) интегрировали. Интегралы $\int \gamma_i(R) R^2 dR$ нормировали на величины концентраций. Средний для *C* = 0.05 и 0.1 % масс. нормированный интеграл S_{1A} соответствовал числу агрегации n_{1A} = 1. Остальные числа агрегации n_i получали из отношений нормированных интегралов, $n_i(C) = S_i(C)/S_{1A}$.

Значения n_i, представляют собой числа молекул в составе того или иного агрегата и приведены на рис. 68 в зависимости концентрации фуллеренолов. С увеличением содержания в растворе, фуллеренолы объединяются в плотные группы. При C = 0.5 % масс. группа включает $n_1 \approx 8$ молекул, неразличимых внутри неё.

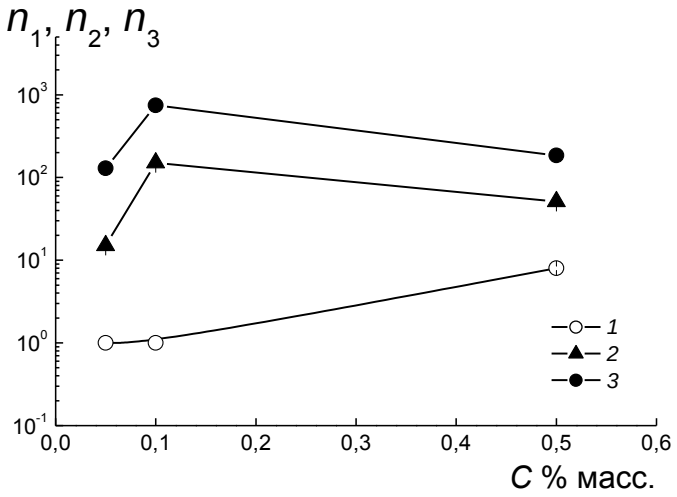


Рисунок 68 - Числа молекул $n_1(C)$ (1) в первичной группе, в составе агрегата $n_2(C)$ (2) и в ассоциате агрегатов $n_3(C)$ (3) в зависимости от содержания фуллеренолов в воде.

В агрегате количество молекул сначала увеличивается на порядок, $n_2 \sim 10 - 100$, но затем снижается до $n_2 \sim 50$. Подобная динамика видна и для структуры из агрегатов, которая включает число молекул $n_3 \sim 100 \rightarrow 1000 \rightarrow 300$ (Рис.68). Особенности структурирования фуллеренолов отражают конкуренцию между усилением взаимодействия, степени интеграции молекул при концентрировании и одновременным нарастанием отталкивания между растущими агрегатами, что и ограничивает их рост.

В синхротронных опытах удалось наблюдать первый (практически молекулярный) уровень структуры с размером частиц ≤ 1 нм. Характеристики второго уровня (радиус частиц 7-8 нм) примерно согласуется с данными нейтронного рассеяния (размер частиц 5-6 нм), в обоих случаях радиусы наблюдаемых агрегатов слабо зависят от концентрации. Третий уровень структур ~ 30-40 нм также соответствует предшествующим результатам.

В продолжение нейтронных исследований было изучено упорядочение фуллеренолов при вариации температуры и pH среды.

4.3 Самоорганизация в растворах фуллеренолов при изменении внешних параметров

4.3.1 Агрегирование в растворах фуллеренолов с варьируемым составом и pH среды

С целью анализа механизмов агрегации молекул фуллеренолов, на дифрактометре «Мембрана-2» было измерено малоугловое рассеяние нейтронов в их водных растворах с концентрациями 0.33 – 3.3 % масс. при различных pH (3.7; 7.8). Собственный уровень кислотности водного раствора фуллеренолов характеризовался pH ~ 3.

Кислотность среды регулировали добавлением ацетатного буферного раствора, приготовленного смешением 421.5 мл уксусной кислоты (1 н.), 50 мл NaOH (1 н.) и 28.5 мл дистиллированной воды, чтобы получить pH = 3.7. При введении боратного буфера, приготовленного из 53.4 мл раствора тетрабората натрия (0.05 М) и 46.6 мл HCl (0.1 М), получали среду, близкую к нейтральной (pH =7.8). Результирующие буферные растворы содержали ~ 95% воды, т.е. далее применялись те же расчеты, что и для водных растворов.

Измеренное распределение интенсивности рассеяния от каждого раствора (слой толщиной 1 мм) в зависимости от импульса корректировали на величины фона и прямого (не рассеянного) пучка, затем данные нормировали на значение трансмиссии образца для нейтронов (~ 70 %). Трансмиссии для водного буфера и образцов различались на величины ~ 1 %, что указывало на преимущественно однократное рассеяние от фуллеренолов в растворе. Ослабление пучка образцом определялось главным образом некогерентным рассеянием на протонах в составе воды и гидроксильных групп фуллеренолов. С помощью нормировки полученных интенсивностей на аналогичные величины, измеренные в тех же условиях для стандарта (слой H_2O толщиной 1 мм) известного сечения рассеяния, определяли сечения рассеяния образцов в абсолютных единицах [$см^{-1}$] в расчете на $см^3$ объема в единицу телесного угла (Ω). Из полученных величин вычитали вклад водного буфера. В итоге анализировали импульсные зависимости когерентных сечений $d\Sigma(q)/d\Omega$.

Найденные из эксперимента сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ эндофуллеренолов гадолиния $Gd@C_{2n}(OH)_{38–40}$ в воде демонстрируют импульсные зависимости, качественном отношении подобные друг другу при концентрациях C = 0.33 – 3.3 % масс. и двух значениях pH (рис. 69).

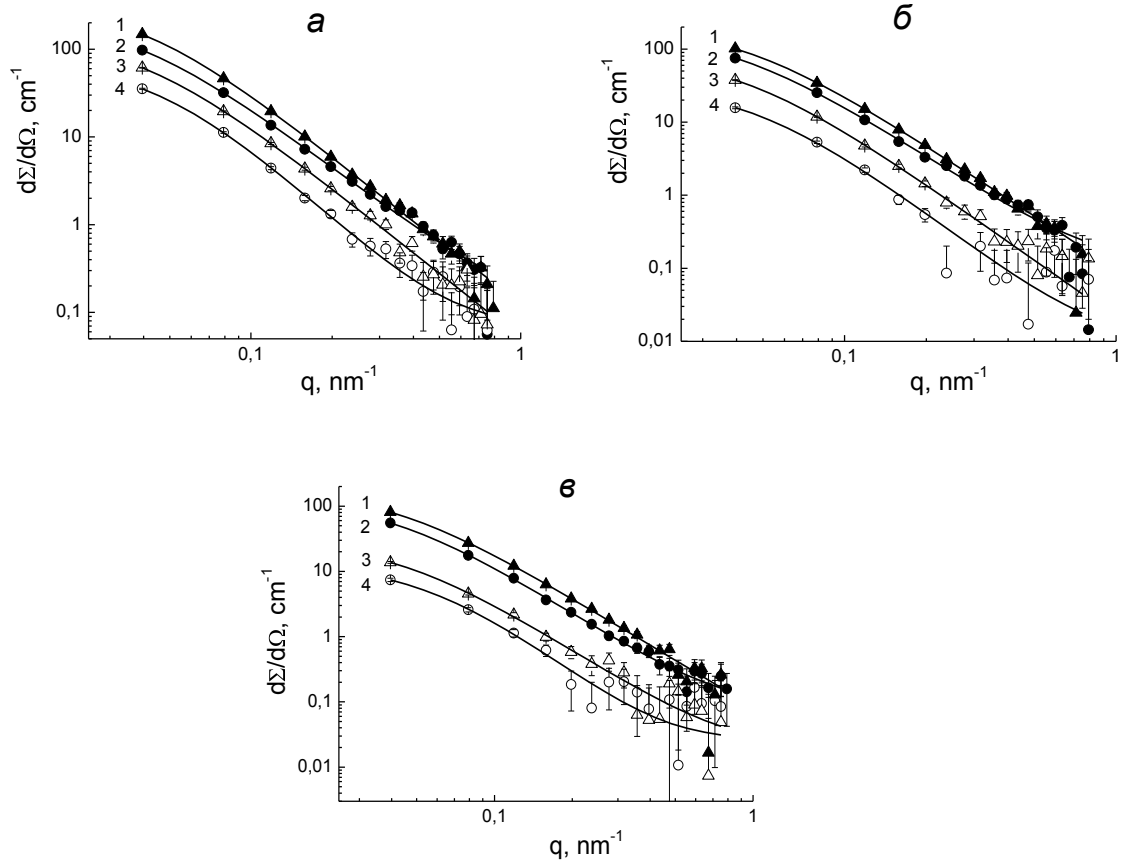


Рисунок 69 - Сечения рассеяния водных растворов Gd@$C_{2n}$$(OH)_{38-40}$ в зависимости от переданного импульса в буферных растворах при pH =3.7 (1, 3) и pH = 7.8 (2, 4) и концентрациях фуллеренолов: а) 3.29 % масс. (1, 2), 1.32 % масс. (3, 4); б) 2.63 % масс. (1, 2), 0.66 % масс. (3, 4); в) 1.97 % масс. (1, 2), 0.33 % масс. (3, 4). Кривые аппроксимации (1).

Полученные данные сходятся с результатами для эндофуллеренолов в водных растворах (п. 4.2). С уменьшением импульса в интервале q = 0.04 - 0.8 нм$^{-1}$ виден монотонный рост сечений на 3-4 порядка, что отражает структурирование растворов на масштабах $R \sim 2\pi/q \geq 10^1$ нм на порядок выше диаметра фуллеренола $\delta_F \approx 1.3$ нм. Исходя из степенного роста сечений $d\Sigma(q)/d\Omega \sim q^D$ с показателем $D \leq 3$, выбрана модельная функция рассеяния (66)

$$d\Sigma / d\Omega(q) = \frac{I_0}{(1+(R_C q)^2)^{D/2}} + B$$

Из аппроксимации данных найдены сечения I_0 в пределе малых импульсов (q $\rightarrow$0), радиусы корреляции наблюдаемых структур R_C, и фрактальные размерности D и другие физические величины в зависимости от содержания фуллеренолов в растворе (рис. 70-74).

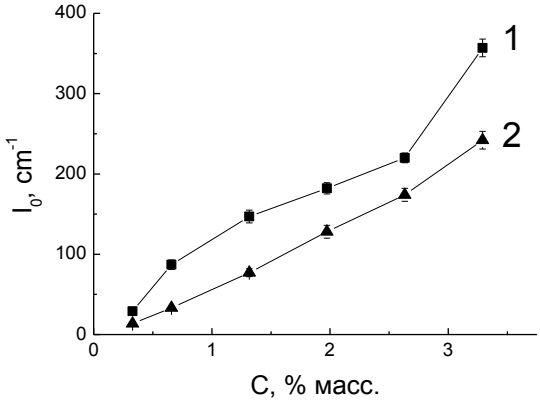


Рисунок 70 - Зависимость сечения I_0 в пределе малых импульсов от содержания $Gd@C_n(OH)_{38\text{-}40}$ в растворах: 1 – ацетатный буфер; 2 – боратный буфер.

Из сравнения данных видно (рис. 69), что при равных концентрациях рассеяние в кислой среде (pH = 3.7) интенсивнее, чем в щелочной (pH = 7.8). Следовательно, кислая среда усиливает агрегацию, о чем свидетельствует поведение параметра I_0 (рис. 70). В щелочной (близкой к нейтральной) среде виден примерно линейный рост I_0(C) с концентрацией (рис. 70, данные 2). Это указывает на формирование кластеров относительно стабильной массы по мере роста доли фуллеренолов в растворе. В кислой среде нелинейное поведение функции I_0(C) означает, что числа агрегации (m) сильно меняются с концентрацией (рис.70, данные 1). При этом в щелочной среде значения I_0 в полтора-два раза выше, что указывают на более выраженную агрегацию.

Числа агрегации m находили из величин сечений $I_0 = (\Delta K)^2 \varphi V_F m$ при известной объемной доле φ, факторе ядерного контраста фуллеренолов относительно растворителя ΔK = $6.028 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, сухом объеме фуллеренола V_F = 1.15 нм^3 (диаметр $\delta_F \approx$ 1.3 нм) (рис. 71).

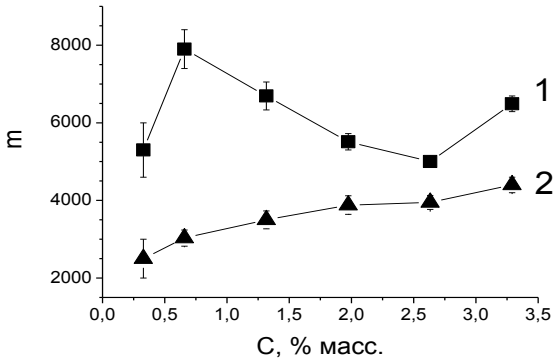


Рисунок 71 - Числа агрегации $m(C)$ фуллеренолов в зависимости от концентрации растворов при pH = 3.7 (ацетатный буфер), pH = 7.8 (боратный буфер) (1,2).

Установлено, что степень агрегации варьируется в пределах m ~ 2500-8000 в зависимости от количества фуллеренолов, причем в кислом буфере она в среднем вдвое выше, чем в нейтральном (рис.71). Концентрационная зависимость *m(C)* меняется при переходе от нейтральной к кислой среде: в боратном буфере нарастание величин m ~ 2500-4000 по мере добавления фуллеренолов в раствор (усиление тенденции ассоциации), в ацетатном буфере первоначальный рост *m(C)* при концентрациях ($0.3 \le C \le 0.7$ % масс.) сменяется на уменьшение m ~ 8000-5000 в интервале $0.7 \le C \le 2.6$ % масс., а затем на возрастание с повышением доли фуллеренолов до C = 3.3 % масс. Необычным является снижение степени агрегации молекул при увеличении их содержания в интервале $0.3 \le C \le 2.6$ % масс. Чтобы понять природу различий в структурировании фуллеренолов в условиях близких к нейтральным (кооперативный эффект) и в кислой среды (антикооперативный эффект), были измерены факторы pH в зависимости от концентрации фуллеренолов в этих случаях (рис. 72).

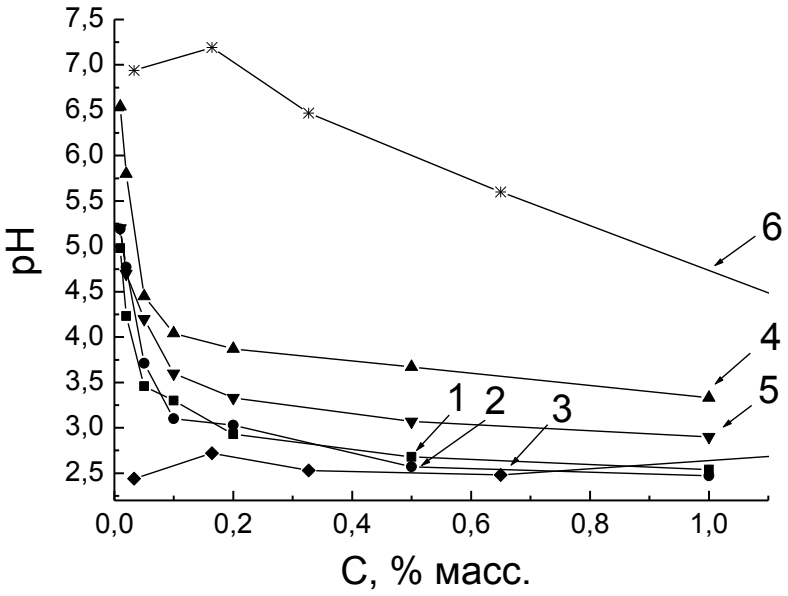


Рисунок 72 - Зависимости величин pH растворов от концентрации фуллеренолов: (1) $C_{60}(OH)_{30}$, (2) $C_{70}(OH)_{30}$, (3) $C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ и $Gd@C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ при собственном pH (4), ацетатном буфере (pH=3.7) (5) и боратном буфере (pH =7.8) (6).

Добавление фуллеренолов в боратный буфер (C ~ 0.1-1.0 % масс.) сопровождается снижением pH ~ 7→5, т.е. диссоциацией гидроксильных групп фуллеренолов и переходом протонов в раствор. Процесс компенсируется образованием водородных связей фуллеренолов с окружающими молекулами воды. Улучшается растворимость фуллеренолов, ослабляется агрегация. Однако по мере концентрирования систем вероятность перекрывания гидратных оболочек фуллеренолов растет, что стимулирует их агрегацию (рис. 71, данные 2).

В кислотном (ацетатном) буфере концентрация протонов изначально высокая. По небольшому снижению фактора pH (рис. 72, данные 5), можно заключить, что концентрация протонов мало растет при введении фуллеренолов (C ~ 0.1-1.0 % масс.). Диссоциация гидроксильных групп менее выражена, что не способствует гидратации (растворению) молекул и выражается в целом в усилении агрегации (рис. 71, данные 1). С другой стороны, при наличии в окружающем растворе множества протонов, диссоциация гидроксильных групп на поверхности фуллеренола, когда молекула становится заряженной, сопровождается образованием вокруг нее оболочки противоионов. Важную роль играет взаимное отталкивание заряженных оболочек, которое усиливается с ростом доли фуллеренолов и ведет к ослаблению агрегации (рис. 71, данные 1) для промежуточных концентраций. Однако, вблизи предела растворимости фуллеренолов (4 % масс.) неизбежно усиление агрегации, поэтому число $m(C)$ увеличивается в верхнем пределе диапазона, C = 3.3 % масс. (рис. 71, данные 1).

Поведение фактора pH при введении эндофуллеренола в ацетатный буфер (рис. 72, данные 5) в качественном отношении подобно данным для растворов $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$, $C_n(OH)_{38\text{-}40}$ и $Gd@C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ при собственном pH ~ 3 (рис.72). Следовательно, диссоциация гидроксильных групп фуллеренола в водном растворе в основном определяется физико-химическими свойствами углеродного каркаса и в меньшей степени связана с металлом внутри.

Выводы подтверждаются данными кондуктометрии водных растворов (рис. 73) $Gd@C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ в сравнении с системами $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$, $C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ при концентрациях 0.01 – 1 % масс. (измерения на приборе Mettler Toledo Seven Compact, датчик inLab 710, СПбГУ).

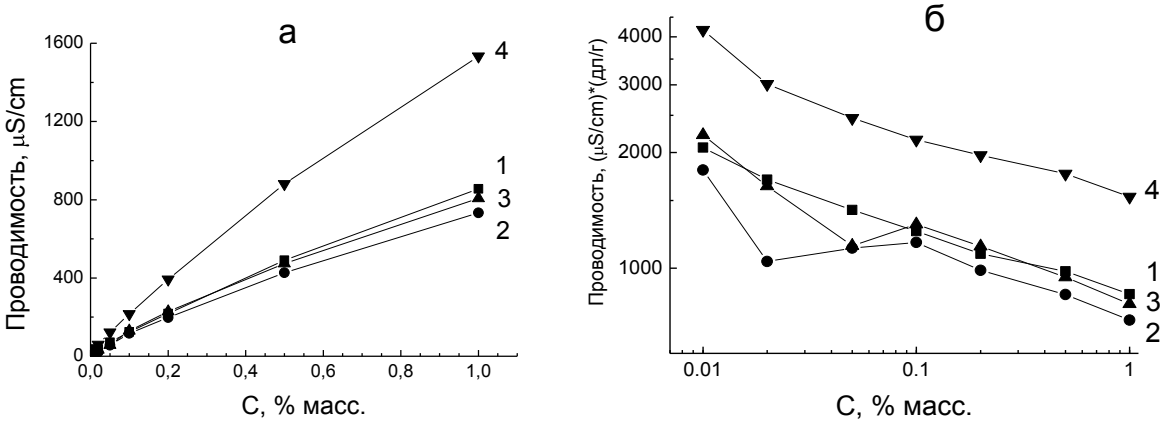


Рисунок 73 - Проводящие свойства растворов фуллеренолов: а) зависимость проводимости растворов от концентрации фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$, $C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$, $Gd@C_n(OH)_{38\text{-}40}$ (1-4) при собственном значении pH; б) данные для проводимости, нормированные на концентрацию.

Для образцов $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$, $C_{2n}(OH)_{38-40}$ и $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$ при pH ~ 3 проводимость растет с увеличением концентрации, но кривые не являются полностью линейными, видны тенденции к замедлению роста проводимости (рис.73а). Растворы фуллеренолов с гадолинием демонстрируют вдвое большую величину проводимости, чем образцы без металла, хотя по измерениям pH концентрация протонов в растворах $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$ (рис.72, данные 4) ниже, чем в системах с пустыми фуллеренолами (рис.72, данные 1-3). Очевидно, больший эффект для $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$ связан с наличием у молекул электрических дипольных моментов [235], что ускоряет их движение в градиентных полях.

В результате нормировки данных на концентрацию (рис. 73б) обнаруживается уменьшение удельной проводимости по мере добавления фуллеренолов, что можно быть следствием уменьшения заряда в расчете на молекулу и снижения подвижности молекул при кластеризации за счет гидрофобных взаимодействий, межмолекулярных водородных связей, усиливающихся с концентрацией. Аналогичные концентрационные зависимости проводимости наблюдали для подобных соединений C_{60} [137] и водорастворимой производной C_{66}-(COONa) [208]. Полученные данные (рис.73б) позволяют заключить, что в сравнении с пустыми фуллеренолами, металлофуллеренол $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$ является более сильным электролитом.

Выяснив закономерности агрегации фуллеренолов при варьировании концентрации и кислотности среды, следует остановиться на характеристиках молекулярных кластеров. Согласно данным рассеяния нейтронов, фуллеренолы в боратном буфере связаны в кластеры с радиусом корреляции R_C = 18-27 нм (рис.74а), что близко к размеру кластеров в ацетатном буфере, R_C = 23-26 нм. В обоих случаях с увеличением доли фуллеренолов несколько растет размеров этих образований (~10-20 %), но в целом они стабильны при варьировании концентрации на порядок (рис.74а).

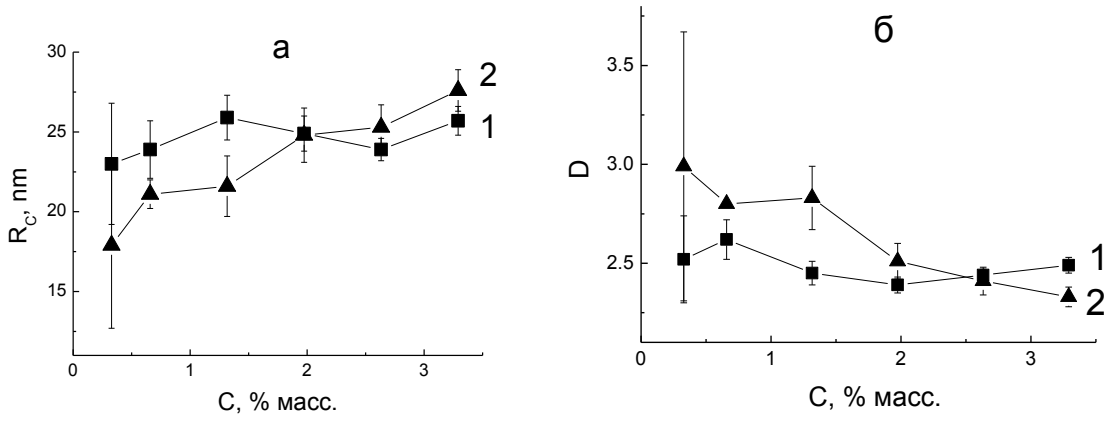


Рисунок 74 - Параметры аппроксимации данных рассеяния нейтронов в зависимости от концентрации $Gd@C_n(OH)_{38-40}$ в ацетатном и боратном буферах (1,2): а) радиус корреляции R_C; б) фрактальный показатель D.

О плотности упаковки молекул в кластерах можно судить по величинам параметра D (рис.74б). В боратном буфере он уменьшается, $D \sim 3.0 \rightarrow 2.3$, т.е. достаточно плотные при низких концентрациях образования становятся рыхлыми с повышением концентрации. Напротив, для ацетатного буфера во всем интервале концентраций фрактальный параметр D = 2.4-2.6 остается примерно постоянным и в среднем ниже, чем в случае боратного буфера. В том и в другом случае значения $2.3 \leq D \leq 3.0$ показывают, что обнаруженные структуры - разветвленные фрактальные кластеры.

Здесь возникает вопрос о взаимодействии и связывании таких разветвленных объектов в сверхструктуры, недоступные наблюдению в опытах рассеяния нейтронов. Чтобы это выяснить, измеряли вязкости $\eta(C)$ растворов фуллеренолов $Gd@C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ в воде при 25°C (рис. 75) в капиллярном вискозиметре. Результаты показали наличие кластеров в условиях, близких к условиям ацетатного буфера.

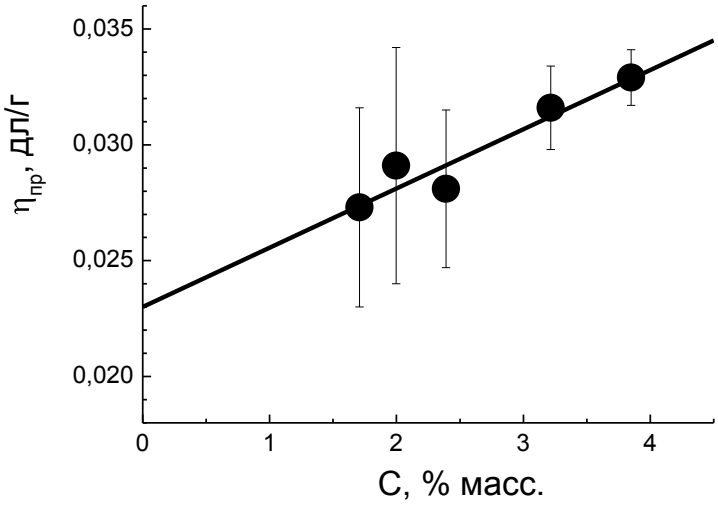


Рисунок 75 - Зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации фуллеренола $Gd@C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ в воде (25°C).

Линейная концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр} = (\eta/\eta_0\text{-}1)/C$, где η_0 - вязкость растворителя, подтверждает устойчивость системы молекулярных кластеров при вариации доли фуллеренола в растворе. Экстраполяция данных к нулевой концентрации ($C \rightarrow 0$) дает величину характеристической вязкости $[\eta]$ = 0.023 дл/г. Из наклона аппроксимирующей прямой получена константа Хаггинса $k' = 4.8$, характеризующая качество растворителя для фуллеренолов. По смыслу величина $[\eta]$ это объем кластера, нормированный на массу молекул в его составе. Как выяснилось, её значение в ~ 6 раз выше удельного объема отдельной молекулы, равного $V_F/m_1 \approx 0.004$ дл/г, где V_F, m_1 – объем и масса фуллеренола. Следовательно,

обнаруженные объекты это разреженные структуры - агрегаты фуллеренолов. Значение *k*', которое значительно выше единицы, также указывает на сильное агрегирование.

Данные интерпретировали с помощью формулы Эйнштейна для вязкости раствора твердых сфер, $\eta = \eta_0(1 + 2.5\varphi)$, где φ – их объемная доля, η_0 – вязкость растворителя. В первом приближении кластеры - сферические частицы объемом $V_C = (4\pi/3)R_h^3$ с гидродинамическим радиусом R_h. Величина характеристической вязкости, $[\eta] = (5/2)(1/m_1)(V_C/m)$ пропорциональна объему $V_1 = V_C/m$, приходящемуся на одну молекулу внутри кластера. Отсюда объемная доля фуллеренолов внутри кластеров составит $\Phi = (5/2)(V_F/m_1)/[\eta] \approx 42$ %. Для характерной степени агрегации в кислой среде $m \approx 6000$ получается объем кластера $V_C \approx 1.6 \cdot 10^4$ нм^3 и его гидродинамический радиус $R_h \approx 16$ нм. Радиус корреляции такой сферы $R_{CS} = (4/3)R_h \approx 21$ нм соответствует масштабу корреляции $R_C \sim$ 23-26 нм кластеров в ацетатном буфере по данным рассеяния нейтронов. Согласие результатов вискозиметрии и рассеяния нейтронов позволяет заключить, что упорядочение кислых растворов идет преимущественно путем формирования кластеров радиусом ~ 20 нм без образования крупномасштабных структур фуллеренолов.

Эти результаты сходятся с данными рассеяния поляризованных нейтронов на водных растворах смесей парамагнитных молекул $Gd@C_{82}(OH)_X$(30 % масс.) и диамагнитных фуллеренолов $C_{82}(OH)_X$ (X = 24-30) (70 % масс.) (25°C)[22]. С ростом общей доли фуллеренолов (C = 0.04 – 2 % масс.) и при усилении приложенного поля B = 0.001 – 1.0 Тл в растворах увеличивался радиус молекулярных корреляций R_C ~15-20 нм, число агрегации достигало ~ $5 \cdot 10^4$, что связано с парамагнитными молекулами $Gd@C_{82}(OH)_X$, а также с взаимодействиями наведенных диамагнитных моментов фуллеренолов. Массивные глобулярные кластеры с выраженной внешней границей наблюдали в условиях, когда pH не регулировали добавлением буферных растворов, а количество гидроксильных групп на поверхности фуллеренолов составляло X = 24-30. Из сравнения [22] и приведенных выше результатов видно, что повышение степени гидроксилирования на ~ 30 % ведет к ослаблению агрегации на порядок.

Анализ явлений структурирования водных растворов эндофуллеренолов с гадолинием с помощью рассеяния нейтронов, вискозиметрии и кондуктометрии показал, что в среде, близкой к нейтральной (pH = 7.8) для фуллеренолов характерна диссоциация гидроксильных групп. Она способствует лучшему растворению, снижая степень агрегации молекул по сравнению с происходящим в кислой среде (pH = 3.7). В ней числа агрегации $m \sim (5\text{-}8) \cdot 10^3$ в полтора-два раза выше при тех же размерах кластеров $R_C \sim 20$ нм. В обоих буферах образуются фрактальные кластеры, подобные разветвленным полимерам. С увеличением доли фуллеренолов на порядок (C = 0.33 – 3.3 % масс.) размеры кластеров возрастают лишь в пределах 10-20 %, а наиболее стабильны по размеру кластеры в кислой среде.

4.3.2 Кластеризация в растворах фуллеренолов при взаимном влиянии температуры и изменения pH среды по данным нейтронного рассеяния

Рассеяние нейтронов (дифрактометр «ЮМО», ЛНФ им. И.М.Франка, ОИЯИ, Дубна) измеряли в диапазоне импульсов q = 0.06 – 5 нм$^{-1}$ на растворах смеси Gd@$C_{82}(OH)_{38-40}$ и $C_{60}(OH)_{38-40}$ в легкой воде (20; 37°C). Доля гадолиния в сухом порошке фуллеренолов составляла 1,1% масс., что отвечало содержанию компонент: 13 % масс. Gd@$C_{82}(OH)_{38-40}$; 87% масс. $C_{60}(OH)_{38-40}$.

Толщина слоя раствора 1 мм была выбрана, чтобы минимизировать многократное рассеяние, сохранив высокую интенсивность регистрируемого сигнала. Данные приводили на толщину образцов, интенсивности рассеяния для стандарта некогерентного рассеяния (ванадий), из полученных величин вычитали вклад растворителя (воды). В итоге находили когерентные сечения образцов в абсолютных единицах в единичный телесный угол на см^3 объема образца.

Диапазон концентраций растворов составлял 0,25 – 3 % масс. Для каждой концентрации готовили растворы с pH = 3 и pH = 7. Образцы с нейтральным pH получали, добавляя в раствор кристаллогидрат гидрофосфата натрия Na_2HPO_4*$12H_2O$.

Из импульсных зависимостей сечений восстанавливали спектры $P(R) = \gamma(R)R^2$ и корреляционные функции γ(R) (пакет ATSAS). При указанных температурах и pH распределения расстояний $P(R)= \gamma(R)R^2$ между рассеивающими центрами в растворах демонстрируют широкий пик (R = 0-30 нм) с максимумом при R ~ 15-20 нм. На рис. 76 представлены спектры $P(R)$ и функции $\gamma(R)$ для растворов (pH=3) при 20 °C. Кроме пика, видна также протяженная область затухающих корреляций, R ~ 30-90 нм.

Варьирование содержания фуллеренола не вызывает качественного изменения картины корреляций. Их детальный характер на различных участках диапазона радиусов виден в поведении функций $\gamma(R)$ (рис.76, вставка), подчиняющихся зависимостям

$$\gamma(R) = g_1 exp(-R/R_1) + g_2 exp(-R/R_2) + g_3 exp[-(R-L)^2/R_3^2] \qquad (72)$$

с параметрами аппроксимации (Приложение М). Слагаемые с весовыми коэффициентами g_i (i= 1,2,3) описывают корреляции на масштабах $R \le R_1$, $R \le R_2$ и $R \le L$. Первые две компоненты характеризуют малые группы и агрегаты (радиусы корреляции R_1,R_2), а третья компонента - координацию агрегатов на характерном расстоянии L (дисперсия расстояний R_3).

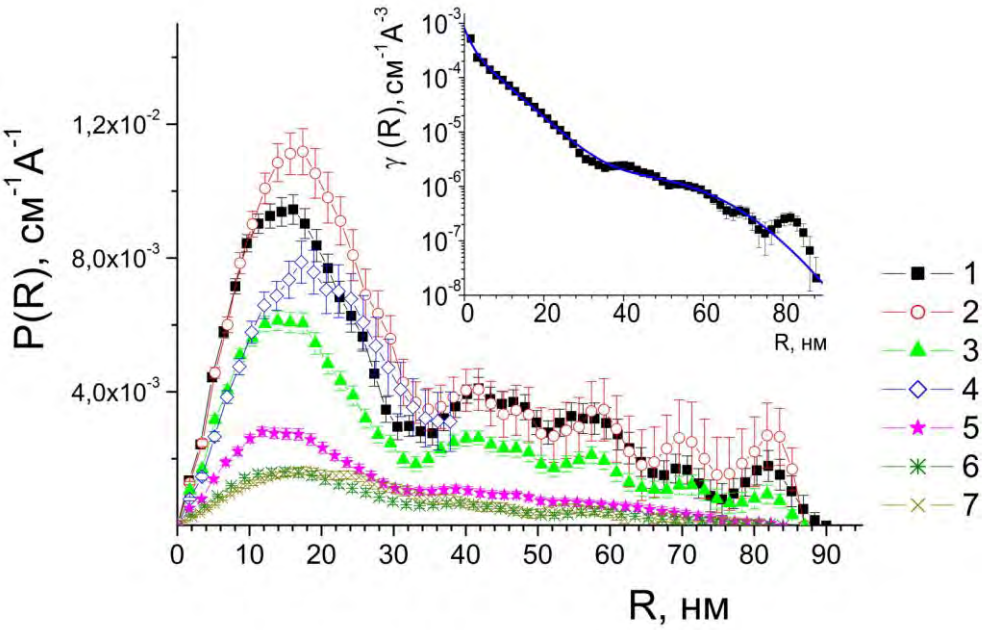


Рисунок 76 - Спектры P(R) для растворов $Gd@C_{82}(OH)_{38-40}$ (pH=3) при 20 °C. Вставка - функция парных корреляций γ(*R*) для образца (1). Линия - кривая аппроксимации (72). Концентрации *C* = 3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0,25 % масс. (1-7).

Для групп (радиус R_1 ~ 0.8-2.0 нм) при различных концентрациях находили числа агрегации m_1 ~ 10 (рис. 77) из парциальных сечений $\sigma_{01} = m_1(\Delta K_F)^2 \varphi v_F$ в пределе $q \to 0$, где ΔK_F – фактор контраста фуллеренола (объем v_F) в растворителе, φ – объемная доля фуллеренолов в растворе. Величины $\sigma_{01} = 4\pi\int\gamma_1(R)R^2dR$ найдены через интеграл функции $\gamma_1(R) = g_1 exp(-R/R_1)$. Для агрегатов размером R_2 ~ 7-9 нм, составленных из групп, с помощью функций $\gamma_2(R)$ вычисляли сечения σ_{02} и относительные числа $m_2 = \sigma_{02}/\sigma_{01}$ ~ 70-100, показывающие количество групп в агрегате. Из интеграла функции $\gamma_3(R)$ находили сечения σ_{03} и средние числа молекулярных групп $m_3 = \sigma_{03}/\sigma_{01}$ ~ 10-40 в составе соседних агрегатов на расстояниях *L*~ 40-70 нм (с дисперсией R_2~15-25 нм) вокруг произвольно выбранного агрегата (рис. 77) (Приложение М).

Установлено, что при повышении доли фуллеренолов на порядок (0,25 – 3 % масс.) числа агрегации m_1 на первичном уровне (группы) не увеличиваются (рис. 77), а количество групп m_2 в составе вторичного агрегаты даже несколько снижается. Соотношение $m_3 < m_2$ показывает низкую вероятность ~ m_3/m_2 ~ 0.1-0.5 обнаружить соседний агрегат вблизи любого выбранного агрегата.

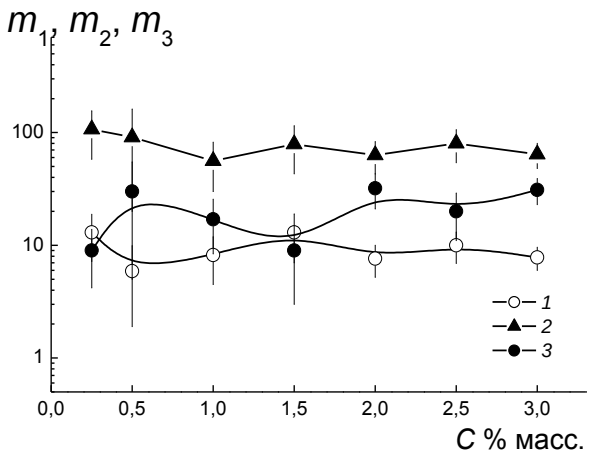


Рисунок 77 - Числа агрегации m_1 (1) в первичной группе и числа агрегации m_2,m_3 (2,3) в растворах (pH = 3) при 20 °C в зависимости от доли фуллеренолов в растворе.

Чтобы сравнить структуры фуллеренолов в растворах при 20 и 37°C, значениях pH = 3 и 7, из данных по программе GNOM (ATSAS) находили средний радиус инерции структур R_g в различных условиях (рис.78). Его величина почти не меняются при вариации концентрации, температуры и pH (рис. 78) и согласуется с масштабами корреляции R_C~ 20-25 нм, найденными выше (см. п.3.1).

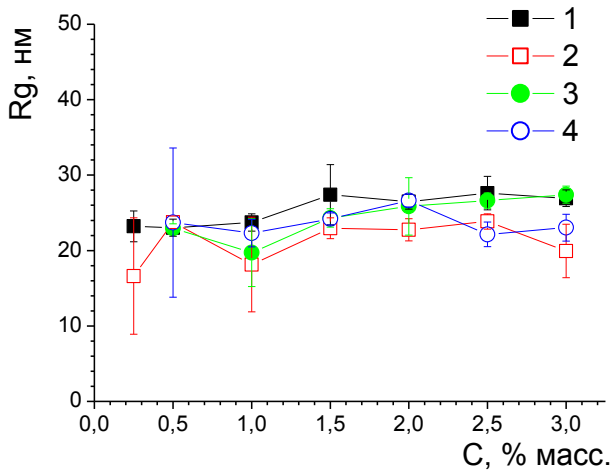


Рисунок 78 - Средний радиус инерции рассеивающих частиц R_g для растворов, содержащих 0,25 – 3,0 % масс. $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$ при pH = 3 и температурах 20 и 37 °C (1,2), при pH = 7 и температурах 20 и 37 °C (3,4).

В итоге следует заключить, что при варьировании концентрации на два порядка (0.05 – 3.0 % масс.), от сильноразбавленных систем до растворов, приближающихся к пределу растворимости, изменения температуры (20; 37 °C), pH-фактора, равного 3 и 7 (кислый,

нейтральный буфер) структурная организация фуллеренолов в растворах является стабильной и включает три уровня: малая группа радиусом $R_1 \sim$ 1-2 нм в пределах первой координационной сферы вокруг молекулы с числом ассоциированных молекул ~ 1-8; глобулярный агрегат радиусом $R_2 \sim$ 7-9 нм, содержащий $\geq 10^2$ молекул, и объединение агрегатов размером $R_3 \sim$ 30-40, с числом молекул $\sim 10^3$.

Устойчивость форм самоорганизации и структурных параметров ансамблей фуллеренолов в водных растворах создает необходимые условия для внедрения этих веществ в биомедицину (контрастирующие агенты для магнитно-резонансной томографии).

4.4 ЯМР эксперименты на растворах эндофуллеренолов гадолиния

Для измерений использовали ЯМР-спектрометры: импульсный прибор SXP4-100 фирмы Bruker (модернизированный блок управления, регистрации компании «Техприбор»); ЯМР-спектрометр на частоте 20 МГц; приборы Bruker 400 МГц Avance, Bruker 500 МГц Avance III, Bruker 300 МГц DPX.

В ходе работы измеряли зависимости скоростей релаксации T_1,T_2 от концентрации растворов для серий образцов, содержавших ионы Gd (азотнокислые растворы) и Gd-эндофуллеренолы в условиях различных pH факторов при 30^{o}C, на установках с частотами протонного резонанса 20 и 90 МГц.

В итоге получены (рис. 79) скорости релаксации $1/T_1$ и $1/T_2$, линейно растущие с концентрацией. Наклоны этих зависимостей свидетельствуют о большей эффективности эндофуллеренолов, относительно ионных растворов Gd (~ 6,5 раз). Данные для систем с pH = 3 и pH = 7,8 не сильно различаются (по скоростям релаксации менее чем в 1,5 раза) и слабо зависит от частоты протонного резонанса. Зависимость скорости релаксации ($1/T_1$) от частоты для эндофуллеренолов (рис. 80а) аналогична обнаруженной в работе [170] (см. рис. 24).

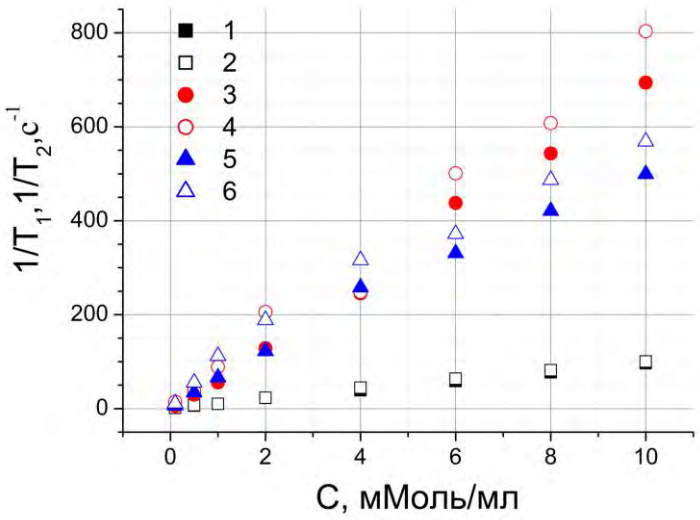


Рисунок 79 - Зависимость скоростей релаксации (■ - $1/T_1$, □ - $1/T_2$) от концентрации водных растворов $GdNO_3$ (1,2) и систем с эндофуллеренолами гадолиния при pH=3 (3,4) и при pH=7,8 (5,6). Частота резонанса 20 МГц.

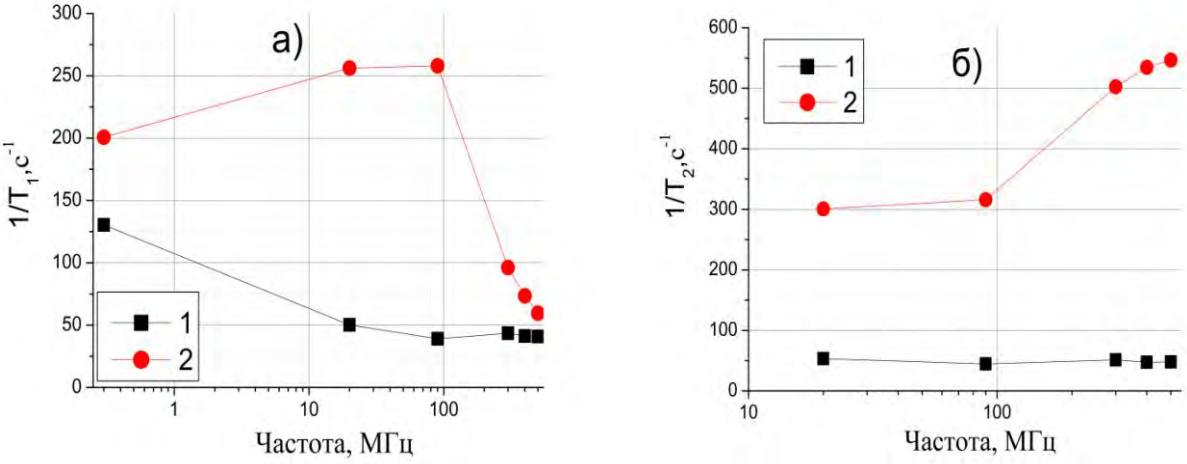


Рисунок 80 - Зависимости скоростей релаксации ($1/T_1$) (а) и ($1/T_2$) (б) от частоты протонного резонанса для водных растворов $GdNO_3$ (1) и систем с эндофуллеренолами гадолиния при pH=3 (2)

Зависимость времени релаксации ($1/T_2$) (рис. 80) от частоты в случае эндофуллеренолов характерна для молекул с большим временем корреляции [170]. В данном случае увеличение поля B_0 стимулирует кластеризацию фуллеренов, что сопровождается увеличением времен корреляции, характеризующих подвижность водных комплексов с фуллеренолами. В итоге установлено, что релаксационная эффективность у водных растворов эндофуллеренолов слабо зависит от pH-фактора, в 6,5 раз выше, чем у азотнокислых растворов с ионами Gd, и почти на порядок превосходит характеристики коммерческих препаратов «Магневист» и «Гадовист».

Глава 5. Агрегирование и самоорганизация эндоэдральных фуллеренолов редкоземельных элементов в растворах.

В данной главе изучены механизмы самоорганизации эндофуллеренолов редкоземельных элементов (РЗЭ). Группа РЗЭ вызывает растущий научный и практический интерес как наиболее перспективная для целого ряда приложений в системах телекоммуникации и управления, микро(нано)электронике и оптоэлектронике, навигации, линиях связи для улучшения сигналов, для создания сильных и компактных магнитов (Nd, Pr, Sm, Dy, Tb) [241]. Электронная структура РЗЭ оказывает существенное влияние на их парамагнитную восприимчивость, что обусловлено экранированием магнитного 4*f*-подуровня электронами внешних оболочек. Лантаноиды парамагнитны, за исключением диамагнитных лантана и лютеция, у гадолиния ниже 16°C проявляется ферромагнетизм. Рисунок 81 иллюстрирует наиболее значимые физико-химические свойства редкоземельных металлов, в частности, магнитные характеристики. Трехвалентные ионы лантаноидов (рис.81а) демонстрируют две области поведения магнитных моментов атомов M(Z) в зависимости от атомного номера (заряда ядра) Z = 57-71 с максимумами для празеодима и диспрозия и аномальным минимумом у европия [242]. С ростом атомного номера радиусы атомов лантаноидов монотонно уменьшаются (рис. 81б), демонстрируя эффект лантаноидного сжатия (кроме Eu и Yb). При переходе от лантана к лютецию уменьшение ионных радиусов ведёт к усилению электроотрицательности (рис. 81в), понижается основность элементов, меняется растворимость солей, устойчивость комплексных соединений (рис.82а).

При внедрении лантаноидов в различные структуры (моно- и дифталлоцианины, фуллерены, нанотрубки) их физико-химические свойства решающим образом влияют на электронную структуру результирующей системы. Здесь следует упомянуть исследования $Gd@C_{82}$ [26,245], в которых обнаружен пониженный магнитного момент эндофуллерена (6,9 μ_B) по сравнению с ионом Gd^{3+}. В более поздней работе [246] изучены магнитные свойства эндофуллерена гадолиния в сравнении с его водорастворимыми производными. Измеренный эффективный магнитный момент μ_{eff} составил 6,42 μ_B для $Gd@C_{82}$, 8,75 μ_B для $Gd@C_{82}(O)_{10}(OH)_{22}$ и 8,98 μ_B для $Gd@C_{82}(O)_{10}(OH)_{16}$. У водорастворимых эндофуллеренолов значения моментов несколько выше, чем у ЭМФ и даже свободных трехвалентных ионов РЗЭ. Данное обстоятельство подтверждает тот факт, что функционализация эндофуллеренов значительно меняет электронную структуру и физико-химические свойства этих молекул.

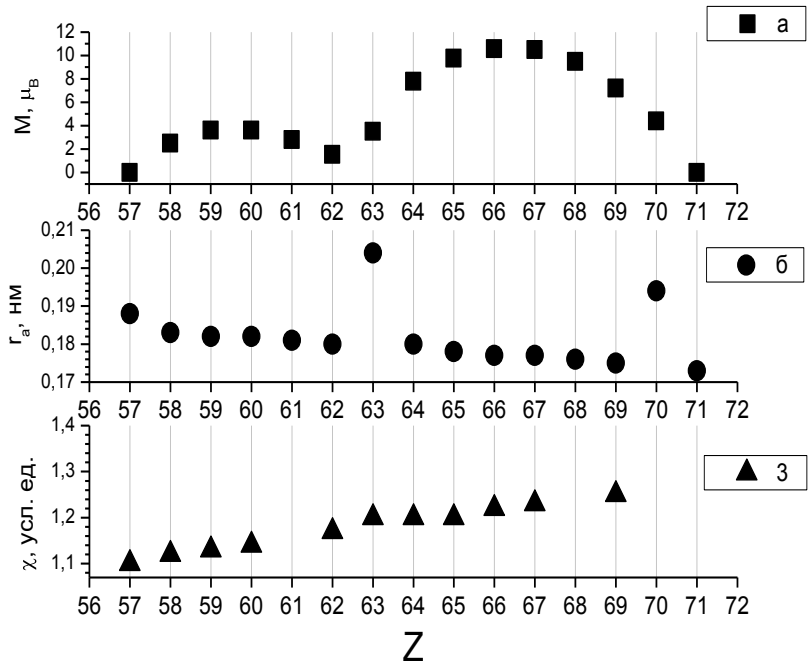


Рисунок 81 - Свойства лантаноидов [242]: (а) - магнитные моменты 3-валентных ионов в магнетонах Бора по измерениям парамагнитной восприимчивости; (б) - атомные радиусы; (в) - электроотрицательность по шкале Полинга.

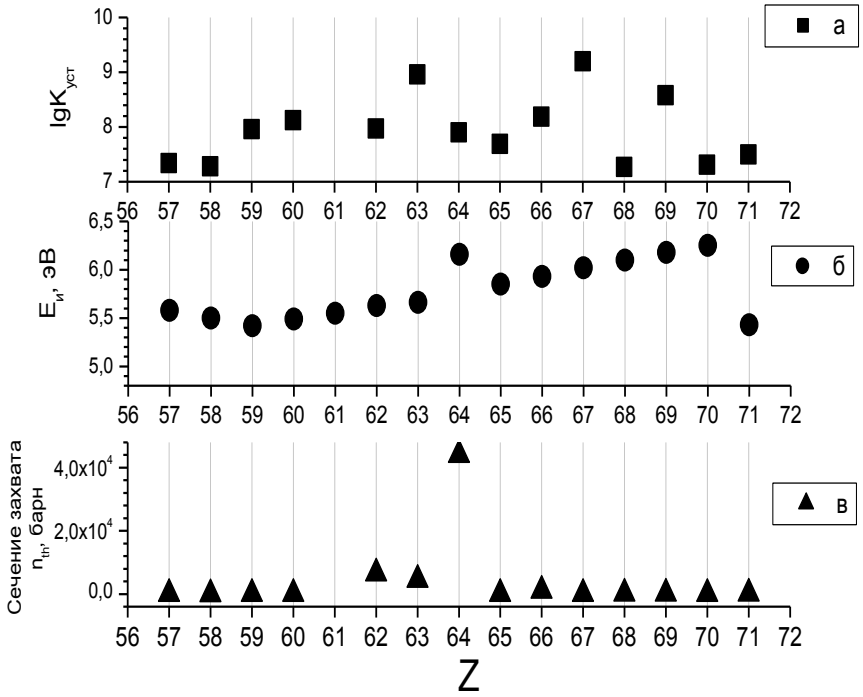


Рисунок 82 - Свойства лантаноидов [243,244]: (а) - логарифмические значения ступенчатых констант устойчивости (lg_0K) гидроксидных комплексов РЗЭ; (б) - энергии ионизации атома; (в) - сечение захвата тепловых нейтронов.

Химическая модификация фуллеренового каркаса, содержащего один или несколько атомов РЗЭ, открывает новый класс водорастворимых соединений, обладающих новыми свойствами, что актуально для задач науки и техники, медицины и биологии. В зависимости от типа инкапсулируемого атома и пришиваемой функциональной группы может сильно меняться характер взаимодействий гидрокси-производных, что может повлечь за собой и другие изменения их физико-химических свойств. В работе [233] выявлена взаимосвязь между характером межмолекулярных взаимодействий и структурными свойствами ЭМФ, типом функциональных групп, их числом и стабильностью производных эндофуллеренов.

Перечисленные моменты показывают актуальность изучения фуллеренолов в водных растворах в зависимости от типа инкапсулируемого атома, концентрации молекул, pH среды и температуры, наличия пустых фуллеренолов в составе образца. Данный раздел посвящен исследованию структурирования водных растворов эндофуллеренолов группы редкоземельных элементов, анализировалось поведение смесей высоко гидроксилированных фуллеренолов $M@C_{82}(OH)_X$ и $C_{60}(OH)_X$ (X = 38-40).

5.1 Синтез и характеризация эндоэдральных фуллеренолов редкоземельных элементов

Объекты исследования – водорастворимые формы эндофуллеренов 4f-элементов $M@C_{2n}(OH)_{38-40}$ (M = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm) изучены в составе молекулярных смесей. В них на долю $M@C_{2n}(OH)_{38-40}$ приходилось в среднем ~ 80 % массы. В остатке были пустые фуллеренолы $C_n(OH)_{38-40}$, среди которых молекулы $C_{60}(OH)_{38-40}$ составляли ~ 80 % масс. Полученные образцы содержали 5-10 % масс. металла.

Исходные металлофуллерены $M@C_{2n}$ и пустые фуллерены C_{2n} синтезировали электродуговым способом и экстрагировали из сажи диметилформамидом в химическом стакане на магнитной мешалке при добавлении катализатора. Из данных продуктов методом гидроксилирования [237] получали фуллеренолы, которые очищали от примесей и следов растворителей путем двукратной перекристаллизации. Наличие ОН-групп в составе фуллеренолов подтвердили с помощью ИК-спектрометрии (ИК-Фурье спектрометр ФСМ 12-01). Присутствие металла (Sm, Tm, Pr, Dy, Gd) в образцах не вело к появлению в ИК-спектрах (рис. 83) дополнительных полос колебаний, не зафиксированных ранее в случае пустых фуллеренолов. Спектры образцов имеют полосы поглощения 3427,1627, 1390 и 1078 $см^{-1}$, отражающие наличие окисленных единиц на углеродном каркасе. Значениям 3427 $см^{-1}$ и 1390 $см^{-1}$ соответствуют колебания νO-H и δO-H, волновым числам 1627 $см^{-1}$ (νC=O), 1078 $см^{-1}$ (νC-O) отвечают связи углерода и кислорода, типичные для карбоновых, кетоновых и спиртовых групп. Кроме этого видны линии, относящиеся к колебаниям связи C-C (523, 570 $см^{-1}$) в пустых фуллеренолах (фуллеренах).

Количество ОН-групп в фуллеренолах, X = 38-40, определяли методом термической оценки числа заместителей [227]. По растворимости эти вещества следует отнести к фуллеренолам средней и высокой степени гидроксилирования.

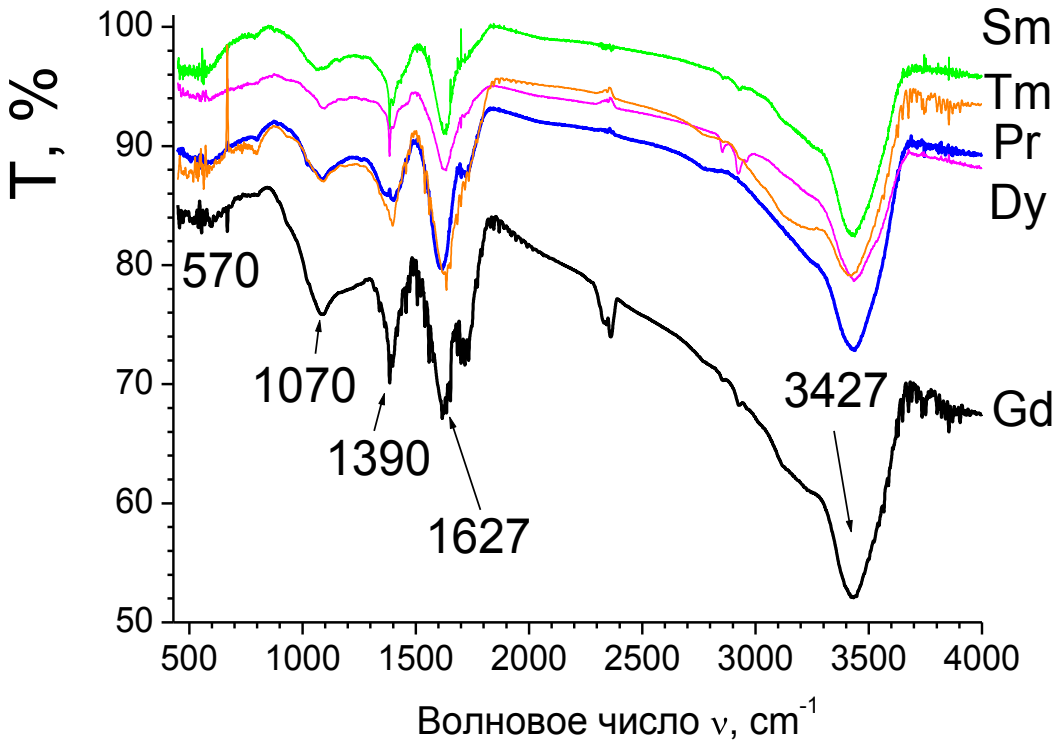


Рисунок 83 - ИК-спектры образцов, содержащих Sm, Tm, Pr, Dy, Gd.

Некоторые характеристики образцов приведены на рис. 84 в зависимости от атомного номера содержащегося в них металла. В сухих образцах его доля составляла 5-10 % масс. (рис. 84а). Фуллеренолы содержали в среднем 40 гидроксильных групп (рис. 84б), что обеспечивало им хорошую растворимость в воде. Их растворы имели показатель pH = 3.7-4.2, характерный для кислых сред, слабо зависящий от атомного номера РЗЭ (рис. 84в), т.е. происходило отщепление протонов фуллеренолов, и молекулы приобретали положительный заряд. Несмотря на электростатическое отталкивание, молекулы демонстрировали тенденции агрегации в растворах, что обнаружено при их высаживании на подложку в опытах АСМ.

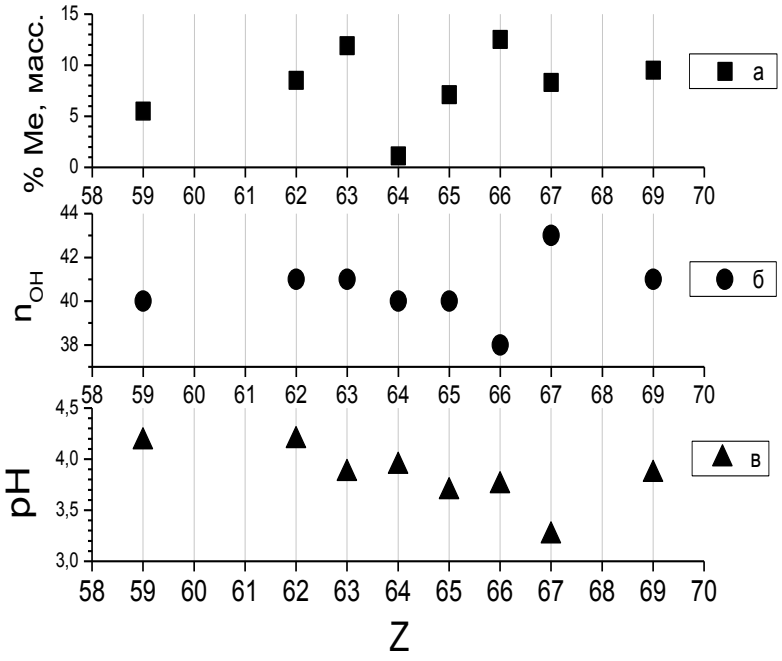


Рисунок 84 - Характеристики эндофуллеренолов $M@C_n(OH)_{38-40}$: а) – содержание металла, % масс.; б) – количество ОН-групп в молекуле; в) – pH-фактор водного раствора.

5.2 Атомно-силовая микроскопия эндоэдральных фуллеренолов

На образцах фуллеренолов проведены измерения на атомно-силовом микроскопе Solverbio (NT-MDT) в полуконтактном режиме зондом NSG03 и режиме PeakForceQNM зондом PeakForceHIPS на частоте сканирования 1 Гц (измерения на воздухе). Фуллеренолы наносили из раствора на атомарно ровную поверхность поликристаллического кремния, высушивали и промывали водой.

АСМ-изображения образований фуллеренолов и карта распределения сил адгезии, полученные на микроскопе DimensionFastScan (Bruker) представлены на рис. 85. На правом изображении в плоскости XY видны агрегаты размерами от 2 до 30 нм. Левое изображение показывает, что они образованы молекулами фуллеренолов.

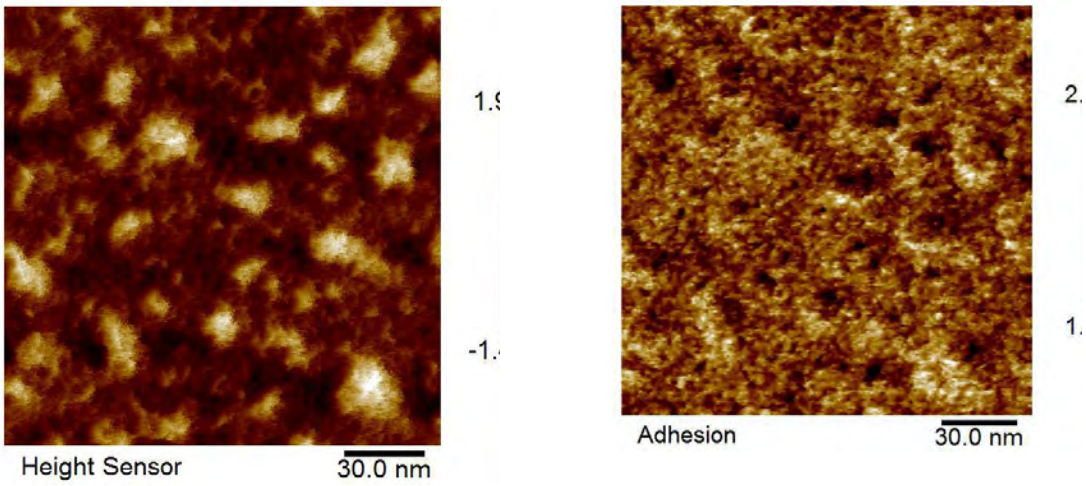


Рисунок 85 - АСМ изображения агрегатов фуллеренолов и их адгезия к подложке

В более крупном масштабе АСМ-изображение (рис. 86) демонстрирует агрегаты размером 30-40 нм в плоскости подложки. Высота агрегатов 3-5 нм.

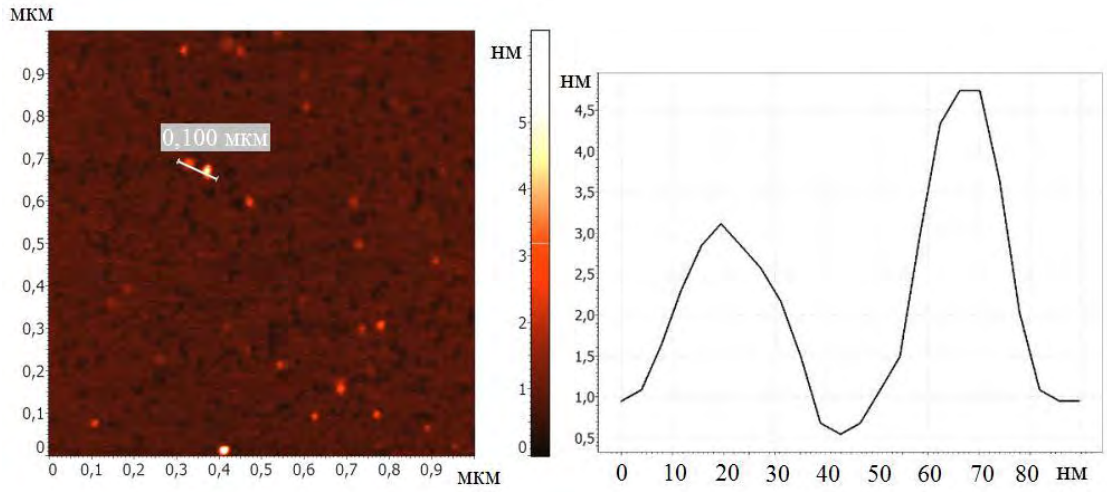


Рисунок 86 - АСМ изображения фуллеренов в плоскости подложки и по высоте.

Для образца на основе $Ho@C_n(OH)_{38\text{-}40}$ обнаружены агрегаты фуллеренолов размерами 30-150 нм и высотой 1 – 2 нм (рис. 87).

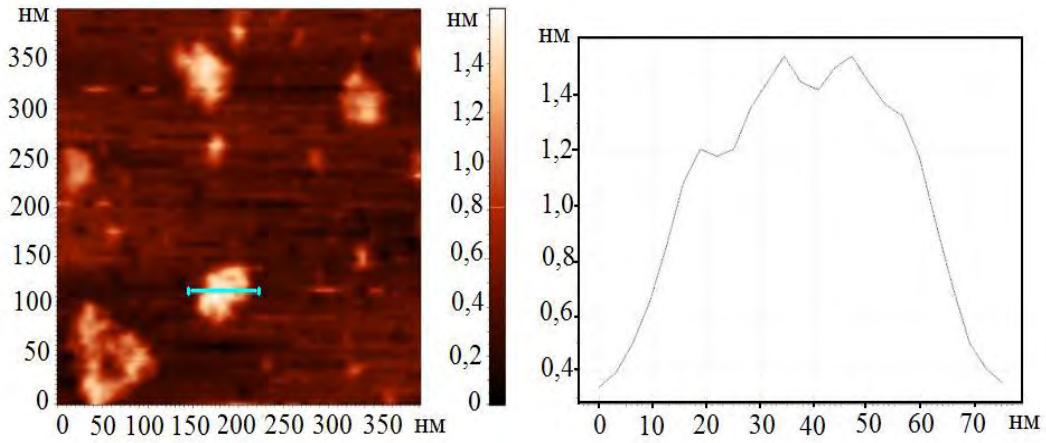


Рисунок 87 - Образец на основе Ho@$C_n(OH)_{38-40}$. АСМ изображения агрегатов фуллеренолов в плоскости подложки и вертикальные профили агрегатов.

На рис. 88 представлена широкомасштабная (5000×5000 нм) топография для образца с фуллеренолами Tb@$C_n(OH)_{38-40}$. Отдельных молекул не наблюдается, видны их агрегаты размерами от 50 нм по оси X (высотой ~ 6 нм), до 100-150 нм по оси X (высотой ~12-15 нм).

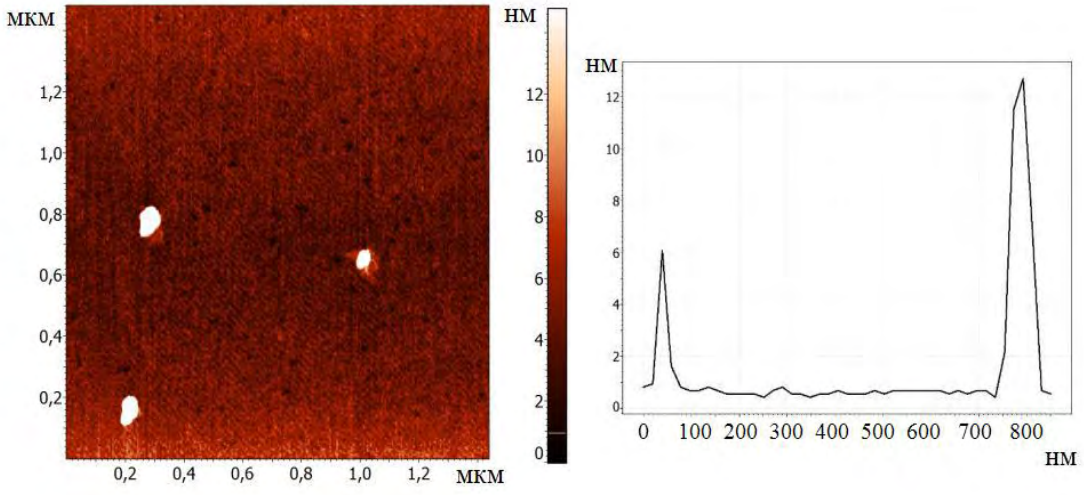


Рисунок 88 - АСМ изображения агрегатов фуллеренолов в образце на основе Tb@$C_n(OH)_{38-40}$ на плоскости. Показан их профиль по высоте.

Для изученных фуллеренолов обнаружена агрегация с образованием частиц размерами от 30-40 нм до 150 нм. В случае образца на основе Gd@$C_n(OH)_{38-40}$ их размеры не превышают 40 нм в согласии с данными малоуглового рассеяния нейтронов и синхротронного излучения [Глава 4].

5.3 Агрегация фуллеренолов в водных растворах по данным малоуглового рассеяния нейтронов

Анализ структурирования фуллеренолов $M@C_{2n}(OH)_{38-40}$ в водных растворах был выполнен методом малоуглового рассеяния нейтронов. Спектры интенсивностей рассеяния *I(q)* в зависимости от переданного импульса $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, определяемого длиной волны нейтронов λ и углом рассеяния θ, измеряли на установке «Мембрана» (ПИЯФ) и спектрометре «ЮМО» (ОИЯИ, Дубна).

Водные растворы на основе эндофуллеренолов с металлами (M = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm) имели фиксированную концентрацию 1,5% масс. в кислой (pH=3) и нейтральной средах (pH=7), находились при температурах 20 и 37 °C и нормальном давлении. Процедура обработки данных аналогична описанной ранее [раздел 4.3.2].

Из данных рассеяния восстанавливали распределения расстояний $P(R) = \gamma(R)R^2$ между рассеивающими центрами (молекулами, агрегатами) в растворах, где $\gamma(R)$ – функция парных корреляций между центрами. Кроме того находили интегральные параметры систем – средние радиусы инерции молекулярных агрегатов (*Rg*), сечения рассеяния (I_0) в пределе малых импульсов ($q \rightarrow 0$) (программы GNOM, ATSAS).

В условиях кислой среды (pH = 3, 20°C) на спектрах *P(R)* виден главный пик (рис. 89). Позиция его максимума R_m ~ 20 нм характеризует размер агрегатов, стабильный и слабо зависящий от атомного номера элемента в составе образца.

Соответственно радиусы инерции агрегатов *Rg* ~ 25 нм имеют почти постоянные величины (рис. 89). Такой масштаб агрегатов на порядок выше размера молекулы и уже практически не зависит от деталей строения фуллеренолов, определяемых инкапсулированным атомом. Скорее, он обусловлен гидрофобными свойствами кейджей, в частности, долей их поверхности, не занятой гидроксильными группами. При степени гидроксилирования X ~ 38-40 кейджей с числом атомов углерода ~ 82 эта доля значительна ~ 50 %.

Последующие опыты подтвердили, что вариация температуры (20 и 37 ^oC) и водородного показателя (pH=3, водная среда; pH=7, фосфатный буфер) почти не сказывается на размере агрегатов *Rg* ~ 25 нм (рис. 90а,б). Сечения $I_0(Z)$ в большей степени зависят от внешних параметров (температуры, pH), демонстрируя немонотонное поведение с изменением атомного номера РЗЭ с максимумом и минимумом для самария и европия соответственно (рис.90в).

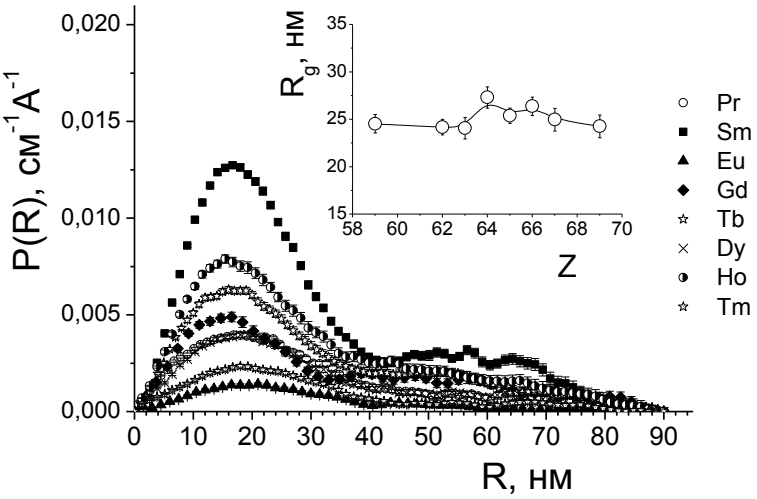


Рисунок 89 - Спектры молекулярных корреляций P(R) для растворов, содержащих 1.5% масс. фуллеренолов. Вставка: радиус инерции агрегатов *Rg* в растворах (20°C, pH=3) в зависимости от атомного номера РЗЭ в составе образца.

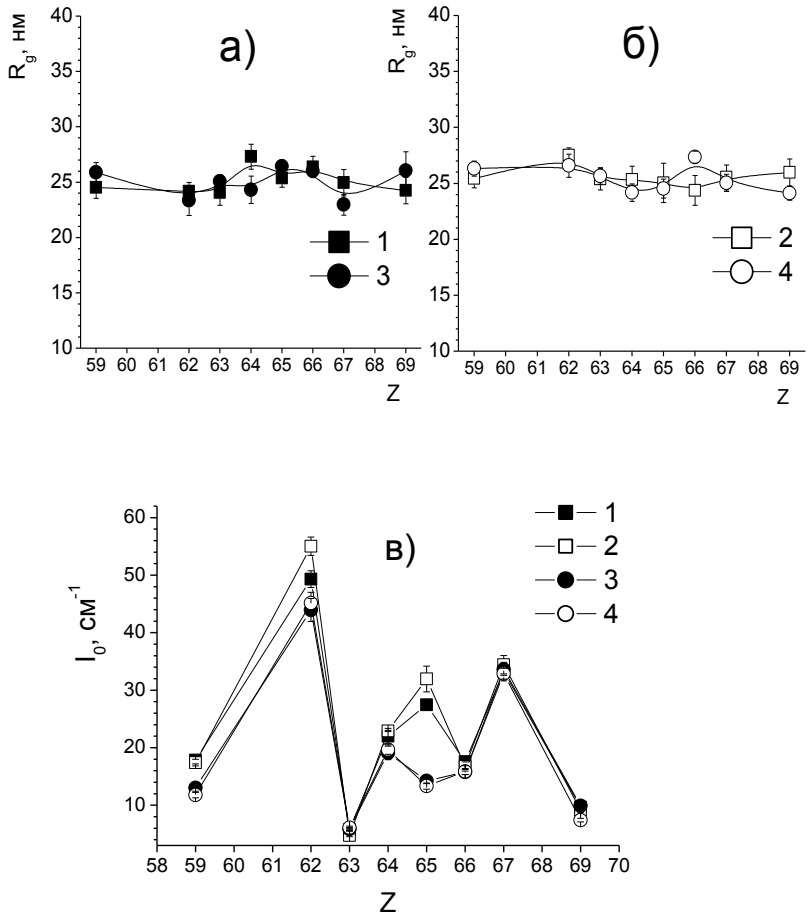


Рисунок 90 - Структурные параметры (ATSAS, GNOM) растворов фуллеренолов в воде, pH = 3 (1,2), и фосфатном буфере, pH = 7 (3,4), при 20 и 37 °C (а,б) в зависимости от атомного номера инкапсулированного элемента: а), б) радиус инерции R_g.в) сечение I_0.

Кислая среда способствует усилению рассеяния в растворах и, следовательно, стимулирует молекулярную агрегацию (рис. 91,92). Нейтральный pH, напротив, оказывает антикооперативное влияние, что видно по уменьшению амплитуды главного пика для образцов с Pr, Tb, Dy, Tm. Из сравнения рис. 91,92 ясно, что нагревание от 20 до 37^{o}C умеренно влияет на степень структурирования изученных систем.

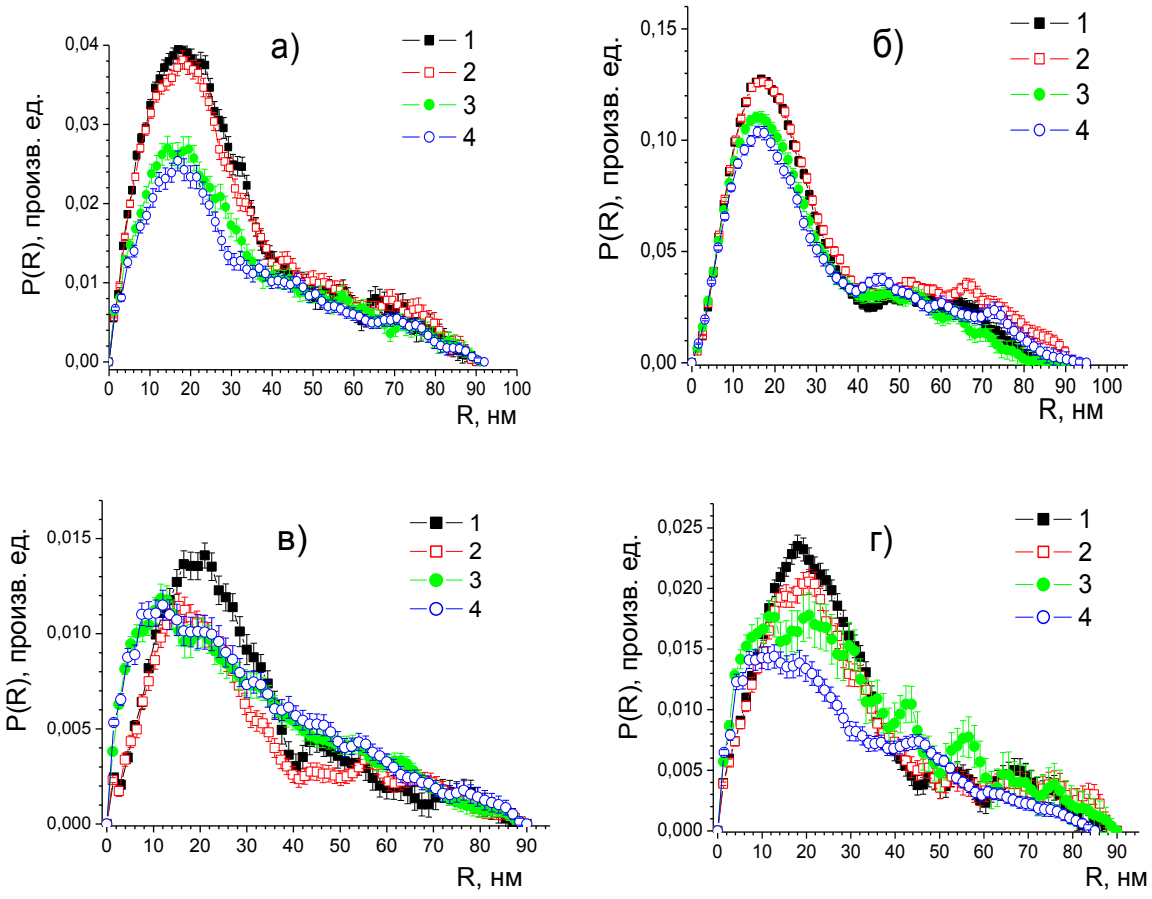


Рисунок 91 - Спектры P(R) при содержании фуллеренолов в воде 1,5 % масс., pH = 3 (1,2) и pH = 7 (3,4), температурах 20 ^{o}C (1,3), 37^{o}C (2,4) для металлов: Pr, Sm, Eu, Tm (а-г).

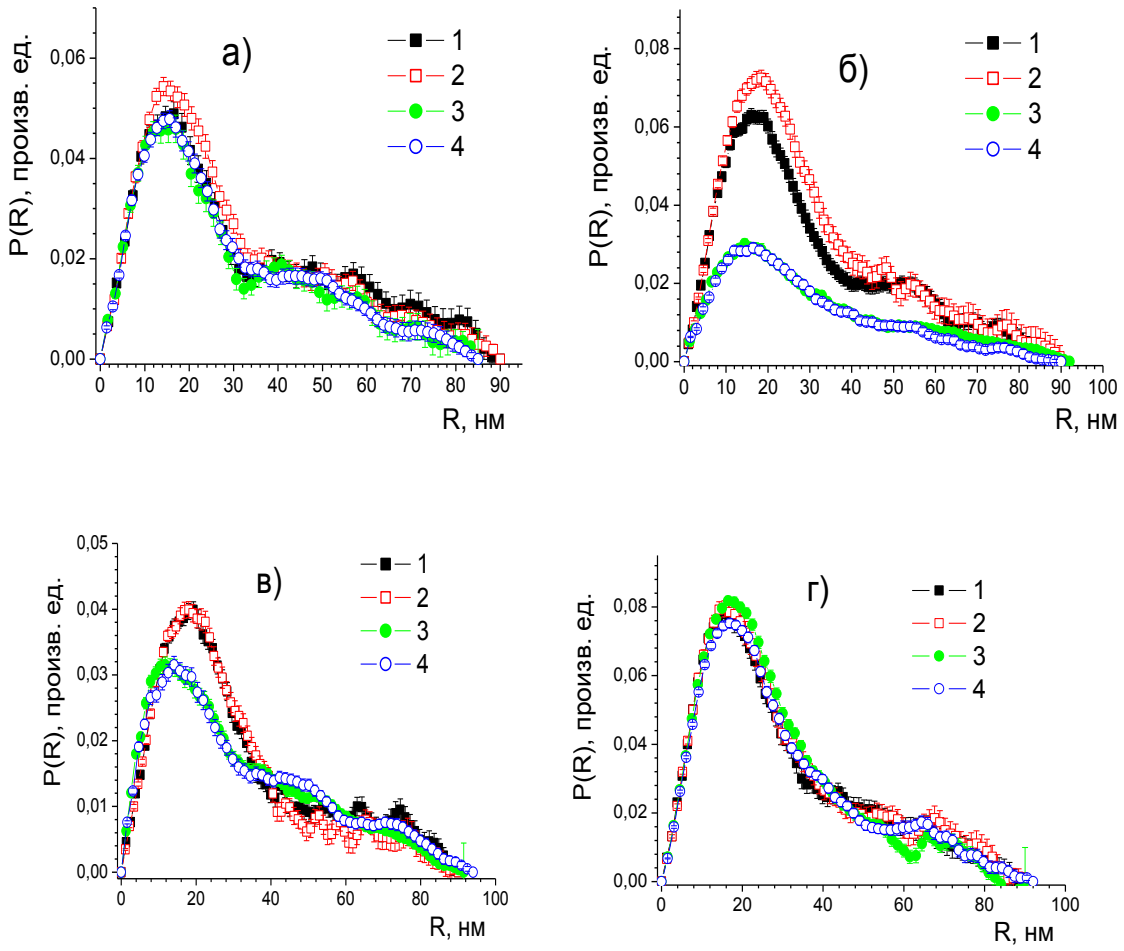


Рисунок 92 - Спектры P(R) для фуллеренолов в воде при содержании 1,5% масс., pH = 3 (1,2) и pH = 7 (3,4), температурах 20 °C (1,3) и 37°C (2,4) для металлов: Gd, Tb, Dy, Ho (а-г).

Помимо главного пика (R ~ 20 нм) в растворах фуллеренолов наблюдается область затухающих корреляций, R ~ 30-90 нм. Чтобы составить представление о характере корреляций во всем диапазоне радиусов, анализировали поведение функций $\gamma(R)$ с параметрами аппроксимации (Приложения H-P), которые подчинялись зависимостям $\gamma(R) = g_1 exp(-R/R_1) + g_2 exp(-R/R_2) + g_3 exp[-(R-L)^2/R_3^2]$.

Для малых групп (радиус R_1~ 0.4-1.4 нм) находили числа агрегации $m_1 \leq 10$ (рис. 93, 94) из сечений рассеяния $\sigma_{01} = m_1(\Delta K_F)^2 \varphi v_F$ в пределе q→0, где ΔK_F – фактор контраста фуллеренола (объем v_F) в растворителе, φ – его объемная доля в растворе. Величина $\sigma_{01} = 4\pi\int\gamma_1(R)R^2dR$ - интеграл функции $\gamma_1(R) = g_1 exp(-R/R_1)$ с известными параметрами (Приложения H-P). Для составленных из групп агрегатов размером R_2~ 5-9 нм с помощью функций $\gamma_2(R)$ вычисляли сечения σ_{02} и числа групп в агрегате $m_2 = \sigma_{02}/\sigma_{01} \sim 10^2 - 10^3$. Путем интегрирования функции $\gamma_3(R)$ вычисляли сечения σ_{03} и числа молекулярных групп m_3 в составе агрегатов,

локализованных на расстояниях L ~ 50-70 нм (дисперсии R_3~10-40 нм) вокруг произвольно выбранного агрегата, $m_3 = \sigma_{03}/\sigma_{01} \sim 10^1 - 10^2$ (рис. 93, 94) (Приложения Н-Р).

На рисунках 93 и 94 показаны числа агрегации $m_{1\text{-}3}$. От элемента к элементу (за исключением Pr и Sm) порядок значений $m_{1\text{-}3}$ примерно сохраняется на трех уровнях структуры.

Повышение температуры от 20 до 37 ^oC не оказывает существенного влияния на параметры агрегации $m_{1\text{-}3}$. Более значимым является фактор pH. Он проявляется в основном на втором и третьем уровнях (числа m_2 и m_3) - на масштабах в десятки нанометров, на которых важны явления экранирования зарядов частиц находящимися в растворе ионами. На первом (локальном) уровне определяющее значение имеют контакты (ассоциация) молекул за счет гидрофобных взаимодействий, поэтому степень агрегации m_1 не испытывает радикальных изменений при переходе от кислых растворов к нейтральным (рис. 93, 94).

В нейтральной среде, на средних и крупных масштабах, числа агрегации m_2 и m_3 в несколько раз ниже, чем в кислом растворе (рис. 93, 94). Это обусловлено введением дополнительных ионов в раствор при диссоциации молекул Na_2HPO_4 на Na^+ и HPO_4^{2-}, что ведет к ослаблению агрегации, т.к. осложняется образование водородных связей между фуллеренолами при экранировании ионами.

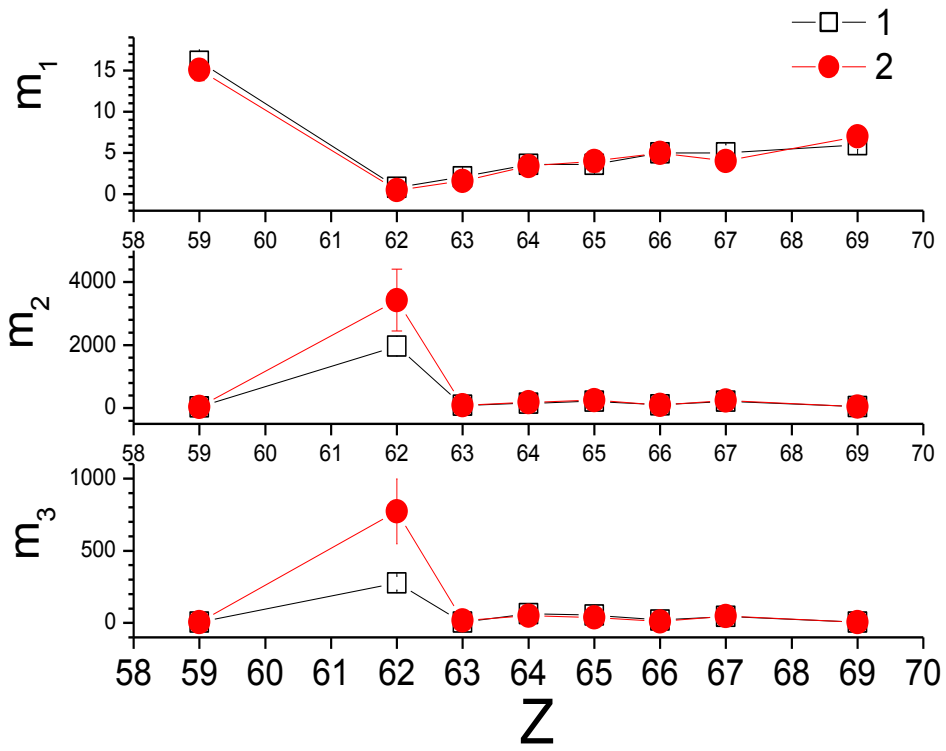


Рисунок 93 - Числа агрегации $m_{1\text{-}3}$ (1,2,3) в кислых растворах (pH=3) в зависимости от атомного номера инкапсулируемого элемента в молекуле $M@C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ при 20 и 37°C (1,2).

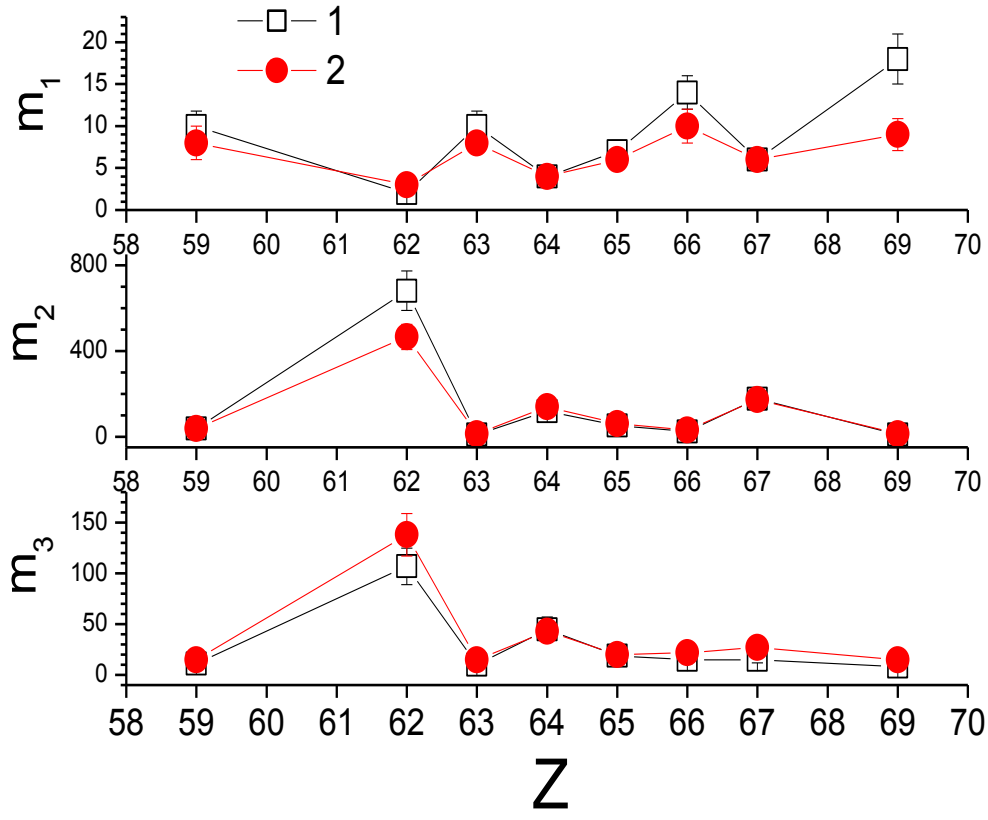


Рисунок 94 - Числа агрегации $m_{1\text{-}3}$ (1,2,3) в нейтральных растворах (pH=7) в зависимости от атомного номера инкапсулируемого элемента в молекуле $M@C_{2n}(OH)_{38\text{-}40}$ при 20 и 37°C (1,2)

Наличие в растворе множества отрицательных HPO_4^{2-} способствует диссоциации гидроксильных групп фуллеренола, но при этом вокруг заряженной молекулы образуется оболочка противоионов Na^+. В результате взаимного отталкивания заряженных оболочек агрегация фуллеренолов будет ослабляться.

Наряду с pH, как фактором, влияющим на агрегацию, следует обратить внимание на закономерности изменения свойств эндофуллеренолов с ростом атомного номера инкапсулированного атома металла. При этом происходит увеличение электроотрицательности атома. Такая тенденция способствует усилению связи в гидроксильных группах, диссоциация которых становится менее вероятной, а молекулы – менее заряженными. За счет этого возможен рост чисел агрегации на первичном уровне (m_1), что и наблюдается в кислых и нейтральных растворах при $Z \geq 62$ (рис. 93, 94).

В связи с явлениями агрегации следует остановиться также на электрических и магнитных дипольных взаимодействиях фуллеренолов. Как показывают оценки, они слишком

слабые, чтобы играть ключевую роль в молекулярном упорядочении. Ясно, что по сравнению с кислыми средами, в нейтральных средах с высокой концентрацией дополнительных ионов, экранирование молекул оболочками из ионов должно ослаблять электрическое дипольное притяжение между молекулами и тенденции агрегации. Независимо от кислотности среды, магнитные дипольные силы при наличии атомов Gd, Dy, Ho, обладающих высокими магнитными моментами, могут лишь слабо стимулировать связывание молекул в цепочечные структуры (по аналогии с кластеризацией частиц в магнитных жидкостях).

Немаловажный фактор, проявляющийся в усилении первичной агрегации (m_1), - «лантаноидное сжатие» металлических атомов с ростом атомного номера. Атом малого размера внутри фуллеренола индуцирует локальную неоднородность π-электронной плотности на углеродном кейдже. Усиливается неоднородность распределения гидроксильных групп на его поверхности при реакции гидроксилирования. За счет этого становятся интенсивнее гидрофобные взаимодействия фуллеренолов, возникают контакты фрагментов углеродных поверхностей без гидроксильных групп. В итоге нарастает агрегация, что согласуется с обнаруженным увеличением чисел агрегации $m_1(Z)$ в интервале Z = 62-69 (рис. 93, 94).

Сопоставление чисел агрегации $m_1(Z)$ и величин радиусов $R_1(Z)$ первичных структур (групп) в условиях кислых и нейтральных растворов, при 20 и 37 ^{o}C (Приложения Н-Р) приводит к общей степенной зависимости (рис. 95),

$$m_1 = (R_1/r_f)^{Df}, \qquad (73)$$

где r_f - параметр, имеющий смысл радиуса фуллеренола, D_f - фрактальная размерность молекулярных структур. Полученные из аппроксимации данных форм.(73) параметры для растворов с различными условиями приведены ниже:

r_f= 0.46 ±0.03 нм, D_f = 2.50 ±0.21 (20^{o}C, pH = 3);

r_f = 0.48 ±0.04 нм, D_f = 2.46 ±0.25 (37^{o}C, pH = 3);

r_f = 0.47 ±0.07 нм, D_f= 2.55 ±0.40 (20^{o}C, pH = 7);

r_f= 0.35 ±0.10 нм, D_f = 2.04 ±0.58 (37^{o}C, pH = 7).

Размер $r_f \sim 0.5$ нм является примерно постоянным и отвечает радиусу фуллеренола. Фрактальная размерность $D_f \sim 2.5 > 2$ показывает, что из молекул радиусом $r_f \sim 0.5$ нм формируются разветвленные агрегаты, массы и размеры которых увеличиваются с ростом атомного номера элемента (Z) внутри фуллеренолов. В пределах точности параметры первичных структур стабильны при изменениях условий (температуры, pH). Очевидно, формирование структур в основном определяется характеристиками самих фуллеренолов (степенью гидрофобности, распределением гидроксильных групп на кейдже, электрическим и магнитным дипольным моментами).

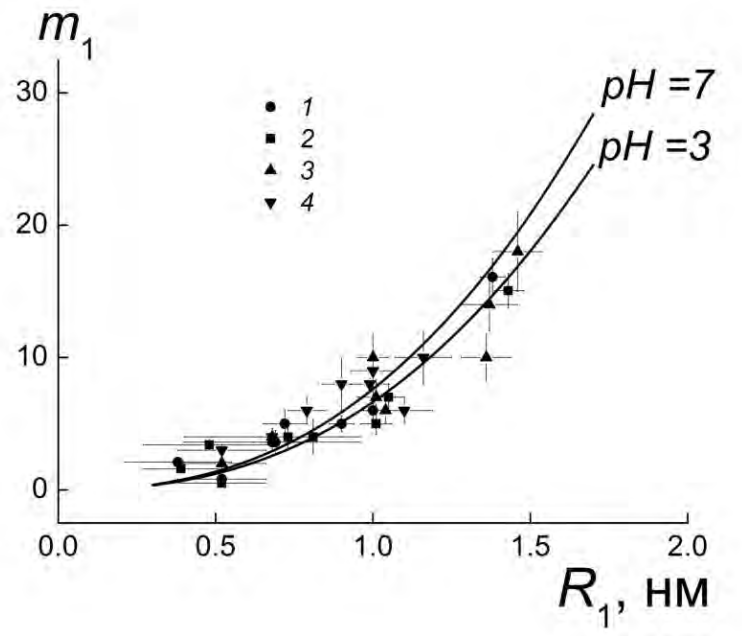


Рисунок 95 - Корреляции между числами агрегации первичных структур и их радиусами в различных условиях: 20°C, pH = 3 (1); 37°C, pH = 3 (2); 20°C, pH = 7 (3); 37°C, pH = 7 (4). Показаны усредненные по температурам зависимости (73) при pH = 3 и 7.

Анализ данных рассеяния нейтронов позволил охарактеризовать водные растворы на базе металлофуллеренолов $M@C_{2n}(OH)_{38-40}$ (M = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm) как системы с тремя уровнями структурной организации. Первый уровень представлен молекулярными группами (числа агрегации $m_1 \leq 10$) радиусом ~1 нм, объединенными в агрегаты размерами ~ 5-10 нм (второй уровень), которые распределены в пространстве на характерных расстояниях ~ 40-70 нм (третий уровень).

В экспериментах с вариацией внешних параметров систем (температуры, pH) установлено, что переход от нейтральной среды к кислой (pH=7, pH=3) вызывает усиление агрегации фуллеренолов независимо от типа инкапсулированного атома, а изменение температуры (20; 37°C) не оказывает существенного влияния на структурирование водных растворов. В ходе детального анализа данных показано, что числа и масштабы первичной агрегации молекул связаны степенным законом $m_1 \sim R_1^{Df}$ для разветвленных фрактальных структур. Данное упорядочение молекул можно связать с размером и электроотрицательностью инкапсулированных атомов РЗЭ. По данным атомно-силовой микроскопии растворы, содержащие фуллеренолы с различными металлами $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$, $Ho@C_{2n}(OH)_{38-40}$, $Tb@C_{2n}(OH)_{38-40}$, даже при весьма сильном разбавлении структурированы с образованием агрегатов, имеющих характерные размеры ~ 30-40 нм и выше до ~ 150 нм. Для фуллеренола гадолиния размеры агрегатов не превышают 40 нм в согласии с данными нейтронного и синхротронного рассеяния.

Заключение

1. В работе впервые синтезированы и охарактеризованы эндофуллерены ряда редкоземельных элементов. На примере образца с гадолинием методом EXAFS определены положения атомов Gd внутри углеродных кейджей фуллеренолов, найдены расстояния и числа координированных атомов углерода, r_1 = 0,21 нм, r_2 = 0,32 нм, r_3 = 0,43 нм, n_1 = 6, n_2= 24, n_3= 42, подтверждающие расположение Gd у шестичленного цикла углерода.

2. Для водных растворов фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ впервые проведен сравнительный анализ молекулярного упорядочения методами рассеяния нейтронов, рентгеновских лучей и света, позволивший выявить структурную организацию этих систем и регулярную зависимость параметров структур (размеров, чисел агрегации) от химического строения молекул и содержания в растворах.

3. В широком диапазоне концентраций (0.05-22 % масс.), от сильно разбавленных до концентрированных систем, на пространственных масштабах до 100 нм для ансамблей фуллеренолов $C_{60}(OH)_{30}$ и $C_{70}(OH)_{30}$ разработаны структурные модели, отражающие многоуровневый характер упорядочения, включая отдельные молекулы, ближайшие координационные сферы вокруг них (радиусом ~ 1 нм), цепные и разветвленные агрегаты на масштабами ~ 5-10 нм на порядок выше диаметра отдельной молекулы, крупные образования ~30-40 нм.

4. Для гидрокси-производных эндофуллеренов редкоземельных элементов (от празеодима до тулия) в водных системах изучены явления самоорганизации в зависимости от внутренних и внешних факторов: типа инкапсулируемого атома, концентрации молекул, pH среды и температуры, наличия пустых фуллеренолов в составе образца.

5. Анализ влияния внешних параметров системы (температура, pH-фактор) позволил сформулировать физические критерии устойчивости растворов гидроксилированных фуллеренов и эндофуллеренов, показать, что кислая среда способствует усилению степени молекулярной агрегации для различных типов инкапсулированных атомов. Изменение температуры (20-37 ^oC) не оказывает существенного влияния на характер упорядочения растворов гидрокси-производных фуллеренов и эндофуллеренов. Результаты, расширяющие фундаментальные представления о природе упорядочения углеродных структур в водных средах в условиях, близких к физиологическим, важны для биомедицинских применений - для магнитно-резонансной томографии в качестве контрастирующих агентов с парамагнитными атомами внутри кейджей, которые увеличивают скорость спиновой релаксации протонов в окружающей среде.

Благодарю в первую очередь моего научного руководителя Лебедева Василия Тимофеевича за постоянное внимание и поддержку в процессе работы, Седова В.П., Козлова В.С. за помощь в проведении синтеза эндометаллофуллеренов и их производных, Ю.В. Кульвелиса, Д.Н. Орлову, А.И. Куклина за помощь в организации проведения нейтронных экспериментов в Гатчине и Дубне, а также сотрудников ЛНФХИ ОИКС ОНИ за подготовку и необходимые знания, полученные в процессе обучения и работы в НИК КИ - ПИЯФ.

Список используемых источников

1. Kroto, H. W. C60: buckminsterfullerene / H.W. Kroto [et al.] // Nature. — 1985. — № 318. — P. 162-163.

2. Osawa, E. Supersymmetry / E. Osawa // Kagaku (Kyoto). — 1970. — № 25. — P. 854.

3. Heath, J. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells / J. Heath [et al.] // Am. Chem. Soc. — 1985. — V. 107. — № 25. — P. 7779-7780.

4. Елецкий, А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физ. наук. — 1995. — № 165. — С. 977-1009.

5. Елецкий, А. В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А. В. Елецкий // Успехи физ. наук. — 2007. — № 177. — С. 233-274.

6. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физ. наук. — 2004. — № 174. — С. 1191-1231.

7. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А. В. Елецкий // Успехи физ. наук. — 2002. — № 172. — С. 401-438.

8. Безмельницын, В. Н. О природе аномальной температурной зависимости растворимости фуллеренов в органических растворителях / В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, Е. В. Степанов // Ж. физ. химии. — 1995. — Т. 69. — № 4. — С.735-738.

9. Трошин, П. А. Органическая химия фуллеренов: основные реакции, типы соединений фуллеренов и перспективы их практического использования / П. А. Трошин, Р. Н. Любовская // Успехи химии. — 2008. — Т. 77. — № 4. — С. 323-369.

10. Тарасов, Б. П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б. П. Тарасов, Н. Ф. Гольдшлегер, А. П. Моравский // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 2. — С. 149-166.

11. Осипьян, Ю. А. Электропроводность кристаллов фуллерена C_{60} при динамическом сжатии до 200 кбар / Ю. А. Осипьян [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2002. — Т. 75. — № 11. С. 680-683.

12. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology / ed. by K. M. Kadish, R. S. Ruoff. — New York: John Wiley & Sons, 2000. — 968 p.

13. Ruoff, R. S. Anomalous solubility behavior of fullerene C_{60} / R. S. Ruoff [et al.] // Nature. — 1993. — № 362. — P. 140-141.

14. Арапов, О. В. Растворимость в системе фуллерен C_{60} – фуллерен C_{70} – о-ксилол / О. В. Арапов [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2003. — Т. 76. — № 1. — С. 35-38.

15. Семенов, К. Н. Растворимость смесей фуллерен C_{60} - фуллерен C_{70} в стироле 25°С / К. Н. Семенов [и др.] // Журнал физ. химии. — 2009. — Т. 83. — № 1. — С. 72-75.

16. Кескинов, В. А. Фазовые равновесия в системе фуллерен C_{60} - фуллерен C_{70} -

гегсан – о-ксилол – диметилформамид / В. А. Кескинов [и др.] // Журнал физ. химии. – 2008.Т. 82. - № 3. – С. 407-409.

17. Семенов К. Н. Политермическая растворимость легких фуллеренов в технической смеси высокомолекулярных карбоновых кислот (ВИК) / К. Н Семенов [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80. — № 1. — С. 39-42.

18. Yevlampieva, N. Fullerene C_{60} containing liquid crystalline codendrimers: synthesis, characterization and application / N. Yevlampieva, N. Belijaev, R. Deschenaux// Proceedings of 6th Int. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies MMT-2010, August 23-27. - Ariel, Israel. — 2010. — № 2. — P. 117-128.

19. Лопатин, М.А. Полимеризация метилметакрилата в присутствии C_{60} (C_{70}) и молекулярные характеристики фуллеренсодержащих полиметилметакрилатов / М.А. Лопатин [и др.] // Журнал общей химии. — 2008. — Т. 78. — № 8. — С. 1310-1317.

20. Евлампиева, Н. П. Электрооптические и молекулярные свойства звездообразных фуллеренсодержащих производных поливинилпирролидона в растворах./ Н. П. Евлампиева [и др.] // Высокомолекулярные соединения, серия А. — 2004. — Т. 46. — № 5. — С. 822-829.

21. Евлампиева, Н. П. Особенности светорассеяния в растворах фуллеренсодержащих полимеров / Н. П. Евлампиева [и др.] // Высокомолекулярные соединения, серия А. — 2007. — Т. 49. — № 6. — С. 977-987.

22. Lebedev, V. T. Polarized neutron scattering in aqueous solutions of fullerenols in a magnetic field / V. T. Lebedev [et al.] // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotronand Neutron Techniques. — 2014. — V. 8. — № 5. — P. 1044-1054.

23. Buhl, M. Spherical Aromaticity of Fullerenes / M. Buhl, A. Hirsch // Chem. Rev. — 2001. — V. 101. — № 5. — P. 1153-1184.

24. Fowler, P. W. *An Atlas of Fullerenes* / P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos. —Oxford : Clarendon Press, 1995. — 416 p.

25. Yamamoto, E. ^{13}C-NMR Study on the Structure of Isolated $Sc_2@C_{84}$ Metallofullerene / E. Yamamoto [et al.] // American Chemical Society Publications. — 1996. — V. 118. — № 9. — P. 2293-2294.

26. Kitaura, R. Magnetism of the endohedral metallofullerenes $M@C_{82}$ (M=Gd, Dy) and the corresponding nanoscale peapods: Synchrotron soft x-ray magnetic circular dichroism and density-functional theory calculations / R. Kitaura [et al.] // Phys. Rev. B. — 2007. — V. 76. — P. 172409.

27. Shinohara, H. Endohedral metallofullerenes / H. Shinohara // Rep. Prog. Phys. — 2000. — V. 63. — № 6. — P. 843-892.

28. Fuchs, D. Extraction and Chromatographic Elution Behavior of Endohedral Metallofullerenes: Inferences Regarding Effective Dipole Moments / D. Fuchs [et al.] // J. Phys.

Chem. — 1996. — V. 100. — № 2. — P. 725-729.

29. Takata, M. Charge Density Level Structures of Endohedral Metallofullerenes by the MEM/Rietveld Method / M. Takata [et al.] // Struct. Bonding. — 2004. — V. 109. — P. 59-84.

30. Takata, M. Confirmation by X-ray diffraction of the endohedral nature of the metallofullerene Y@C_{82} / M. Takata [et al.] // Letters to Nature. — 1995. — V. 377. — P. 46-49.

31. Nishibori, E. Giant motion of La atom inside C_{82} cage / E. Nishibori [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2000. — V. 330. — P. 497-502.

32. Nishibori, E. Determination of the cage structure of Sc@C_{82} by synchrotron powder diffraction / E. Nishibori [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 1998. — V. 298. — P. 79-84.

33. Kobayashi, K. Structures and electronic states of M@C_{82} (M = Sc, Y, La and lanthanides) / K. Kobayashi, S. Nagase Chem. // Phys. Lett. — 1998. — V. 282. — P. 325-329.

34. Nishibori, E. Anomalous endohedral structure of Gd@C_{82} metallofullerenes / E. Nishibori [et al.] // Phys. Rev. B. — 2004. — V. 69. — № 11. — P. 113412.

35. Sun, B. An anomalous endohedral structure of Eu@C_{82} metallofullerenes / B. Sun [et al.] // Angew. Chem., Int. Ed. — 2005. — V. 44. — № 29. — P. 4568-4571.

36. Laasonen, K. Structural and electronic properties of La@C_{82} / K. Laasonen, W. Andreoni, M. Parrinello // Science. — 1992. — V. 258. — 1916. — № 5090. — P. 1916-1918.

37. Nagase, S. Metallofullerenes MC_{82} (M = Sc, Y, and La). A theoretical study of the electronic and structural aspects / S. Nagase, K. Kobayashi // Chem. Phys. Lett. — 1993. — V. 214. — № 1. — P. 57-63.

38. Nishibori, E. High-Resolution Analysis of (Sc_3C_2)@C_{80} Metallofullerene by Third Generation Synchrotron Radiation X-ray Powder Diffraction / E. Nishibori [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. — 2006. — V. 110. — № 39. — P. 19215-19219.

39. Iiduka, Y. ^{13}C NMR spectroscopic study of scandium dimetallofullerene, Sc_2@C_{84} *vs.* Sc_2C_2@C_{82} / Y. Iiduka [et al.] // Chem. Commun. — 2006. — V. 19. — P. 2057-2059.

40. Iiduka, Y. Experimental and Theoretical Studies of the Scandium Carbide Endohedral Metallofullerene Sc_2C_2@C_{82} and Its Carbene Derivative / Y. Iiduka [et al.] // Angew. Chem., Int. Ed. — 2007. — V. 46. — № 29. — P. 5562-5564.

41. Sobczak, E. XAFS Study of Fe Intercalated Fullerite / E. Sobczak // J. Phys. IV France. — 1997. — V. 7. — № C2. — P. 1235-1236.

42. Dugan, L. L. Fullerene-based antioxidants and neurodegenerative disorders / L. L. Dugan [et al.] // Parkinsonism & Related Disorders. — 2001. — V. 7. — № 3. — P. 243-246.

43. Jin, H. Polyhydroxylated C_{60}, fullerenols, as glutamate receptor antagonists and neuroprotective agents / H. Jin [et al.] // Journal of Neuroscience Research. — 2000. — V. 62. — № 4. — P. 600-607.

44. Heath, J. R. Fullerenes: C_{60}'s smallest cousin / J. R. Heath // Nature. — 1998. — V. 393. — P. 730-731.

45. Chai, Y. High-yield preparation of endohedral metallofullerenes by an improved DC arc-discharge method / Chai Y. [et al.] // Carbon. — 2000. — V. 38. — P. 2117-2121.

46. Saunders, M. Buckminsterfullerane: the inside story / M. Saunders // Science. — 1991. — V. 253. — P. 330-331.

47. Schinazi, R. F. Anti-Human immunodeficiency virus activity of polyhydroxyfullerenes in vitro / R. F. Schinazi [et al.] // The Electrochemical Society. — 1997. — № 14. — P. 357-360.

48. Murphy, T. A. Observation of Atomlike Nitrogen in Nitrogen-Implanted Solid C_{60} / T. A. Murphy [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1996. — V. 77. — P. 1075-1078.

49. Krawez, N. Production, HPLC separation and UV-vis spectroscopy of Li@C_{70} / N. Krawez [et al.] // AIP Conf. Proc. — 1998. — № 442. — P. 368-372.

50. Campbell, E. E. B. Endofullerenes: A New Family Of Carbon Clasters / E. E. B. Campbell; ed. by T. Akasaka, S. Nagase. — London: Kluwer Acad. Publ, 2002. — 299 p.

51. Kaplan, A. The formation and ejection of endohedral Cs@C_{60}^{+} by low energy collisions (35–220 eV) of Cs^{+} ions with surface adsorbed C_{60} molecules / A. Kaplan [et al.] // J. Chem. Phys. — 2002. — V. 177. — № 7. — P. 3484-3491.

52. Rubin, Y. Ring Opening Reactions of Fullerenes: Designed Approaches to Endohedral Metal Complexes / Y. Rubin // Topics in Current Chemistry. — 1999. — V. 199. — P. 67-91.

53. Iwamatsu, S. Open-cage fullerene derivatives suitable for the encapsulation of a hydrogen molecule / S. Iwamatsu [et al.] // J. Org. Chem. — 2005. — V. 70. — № 12. — P. 4820-4825.

54. Whetner, K. E. Putting ammonia into a chemically opened fullerene / K. E. Whetner // J. Am. Chem. Soc. — 2004. — V. 130. — P. 139960-13999.

55. Braun, T. Endohedral Incorporation of Argon Atoms into C_{60} by Neutron Irradiation / T. Braun, H. Rausch // Chem. Phys. Lett. — 1995. — V. — 237. — P. 443-447.

56. Gadd, G. E. Endohedral Formation from Neutron Activation of Interstitial Rare Gas C_{60} Fullerenes / G. E. Gadd [et al.] // Full. Sci. Technol. — 1997. — V. 5. — P. 871-902.

57. Gadd, G. E. Evidence for Rare-Gas Endohedrel Fullerene Formation From Gamma-Recoil From HPLC Studies / G. E. Gadd [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — V. 120. — № 40. — P. 10322-10325.

58. Ohtsuki, T. Insertion of Xe and Kr Atoms into C_{60} and C_{70} Fullerenes and the Formation of Dimers / Ohtsuki T. [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1998. — V. 81. — P. 967-970.

59. Ohtsuki, T. Insertion of Be Atoms in C_{60} Fullerene Cages / Ohtsuki T. [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1996. — V. 77. — P. 3522-3524.

60. Ohtsuki, T. Radiochemical challenges in the study of endohedral fullerenes and MD simulation / T. Ohtsuki, K. Ohno // J. Radioanal. Nuclear Chem. — 2004. — V. 262. — P. 165-173.

61. Braun, T. The World inside Fullerene Cages: the Physical-Chemestry of Endohedral $X@C_{2n}$ Compounds / T. Braun // ACH-Models In Chemistry. — 1995. — V. 132. — P. 245-263.

62. Braun, T. Dose Effect in Neutron-Irradiated C_{60}: a Positron Lifetime Spectroscopy and DSC Study / T. Braun [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 1995. — V. 238. — P. 290-294.

63. Krätschmer, W. C_{60}: a new form of carbon / W. Krätschmer [et al.] // Nature. — 1990. — V. 347. — P. 354-358.

64. Sun, D. High-yield extraction of endohedral rare-earth fullerenes / D. Sun [et al.] // J. Phys. Chem. — 1997. — № 101. — P. 3927-3930.

65. Бубнов, В.П. Получение сажи с высоким содержанием фуллеренов C_{60}, C_{70} методом электрической дуги / В.П. Бубнов [и др.] // Изв. Академии наук. Сер. хим. — 1994. — Т. 5. — С. 805-809.

66. Huang, H. Toward Efficient Synthesis of Endohedral Metallofullerenes by Arc Discharge of Carbon Rods Containing Encapsulated Rare Earth Carbides and Ultrasonic Soxhlet Extraction / H. Huang, S. Yang // Chem. Mater. — 2000. — V. 12. — P. 2715-2720.

67. Yosida, Y. Variable Range Hopping Conduction in LaC_2, CeC_2, or GdC_2 Crystals Encapsulated Carbon Nanocages / Y. Yosida, I. Oguro // Appl. Phys. Lett. — 1996. — V. 69. — P. 586-588.

68. Huang, H. Relative Yields of Endohedral Lanthanide Metallofullerenes by Arc Synthesis and Their Correlation with Elution Behavior / H. Huang, S. Yang // J. Phys. Chem. B. — 1998. — V. 102. — P. 10196-10200.

69. Lian, Y. High-Yield Preparation of Endohedral Metallofullerenes by an Improved DC Arc-Discharge Method / Y. Lian [et al.] // Carbon. — 2000. — V. 38. — P. 354-358.

70. Афанасьев, Ф. В. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов / Ф. В. Афанасьев, Г. А. Дюжев, В. И. Каратаев / Письма в ЖТФ. — 1999. — Т. 25. — № 5. — С. 35-40.

71. Алексеев, Н. И. Дуговой разряд с испаряющимся анодом / Н. И. Алексеев, Г. А. Дюжев // ЖТФ. — 2001. — Т. 71. — В. 10. — С. 41-49.

72. Ходорковский, М. А. Исследование состава высших фуллеренов при абляции углеродсодержащих материалов / М. А. Ходорковский [и др.] // ЖТФ. — 2005. — Т. 75. — В. 10. — С. 51-54.

73. Alvarez, M. M. $La_2@C_{80}$: A Soluble Dimetallofullerene / M. M. Alvarez [et al.] // J. Phys. Chem. — 1991. — V. 95. — P. 10561-10563.

74. Ross, M. M. Production and Characterization of Metallofullerenes / M. M. Ross [et al.] // J. Phys. Chem. — 1992. — V. 96. — P. 5231-5234.

75. Angeli, C. D. Purification of Trimetallic Nitride Templated Endohedral Metallofullerenes by a Chemical Reaction of Congeners with Eutectic 9-Methylanthracene / C. D. Angeli [et al.] // Chem. Mater. — 2008. — V. 20. — № 15. — P. 4993-4997.

76. Laukhina, E. E. Novel proficient method for isolation of endometallofullerenes from fullerene-containing soots by two-step o-xylene–N,N-dimethylformamide extraction / E. E. Laukhina [et al.] // J. Mater. Chem. — 1998. — V. 8. — № 4. — P. 893-895.

77. Inoue, T. Trapping a C_2 Radical in Endohedral Metallofullerenes: Synthesis and Structures of $(Y_2C_2)@C_{82}$ (Isomers I, II, and III) / T. Inoue [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 7573-7579.

78. Capp, C. High-pressure Toluene Extraction of $La@C_n$ for Even n from 74 to 90 / C. Capp [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1994. — V. 116. — P. 4987-4988.

79. Kubozono, Y. Extractions of $Y@C_{60}$, $Ba@C_{60}$, $La@C_{60}$, $Ce@C_{60}$, $Pr@C_{60}$, $Nd@C_{60}$, and $Gd@C_{60}$ with Aniline / Y. Kubozono [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1996. — V. 118. — P. 6998-6999.

80. Suzuki, S. Isomers and ^{13}C Hyperfine Structures of Metal-Encapsulated Fullerenes $M@C_{82}$ (M = Sc, Y, and La) / S. Suzuki [et al.] // J. Phys. Chem. — 1992. — V.96. — P. 7159-7161.

81. Cagle, D.W. Fullerenes / D.W. Cagle [et al.] // Electrochemical Society. — 1997. — V. 14. — P. 361-368.

82. Патент № 2396207 Российская Федерация. Метод получения MRI-контрастирующего агента / Грушко Ю. С., Седов В. П., Козлов В. С., Цирлина Е. В.; заявитель и патентообладатель НИЦ КИ - ПИЯФ. — № 2008142608/15; заявл. 27.10.08; опубл. 10.08.10, Бюл. № 22.

83. Grushko, Yu. S. Concentrating of Higher Metallofullerenes / Yu. S. Grushko [et al.] // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. — 2012. — V. 20. — P. 351-353.

84. Wan, T. S. M. Production, Isolation, and Electronic Properties of Missing Fullerenes: $Ca@C_{72}$ and $Ca@C_{74}$ / T. S. M. Wan [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — V. 120. — P. 6806-6807.

85. Shinohara, H. Isolation and spectroscopic properties of scandium fullerenes ($Sc_2@C_{74}$, $Sc_2@C_{82}$, and $Sc_2@C_{84}$) / H. Shinohara [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. — 1993. — V. 97. — № 17. — P. 4259-4261.

86. Connelly, N. G. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry / N. G. Connelly, W. E. Geiger // Chem. Rev. — 1996. — V. 96. — P. 877-910.

87. Bolskar, R. D. Chemical oxidation of endohedral metallofullerenes, identification and separation of distinct classes / R. D. Bolskar, J. M. Alford // Chem. Commun. — 2003. — V. 11. — P. 1292-1293.

88. Lu, X. Selective reduction and extraction of $Gd@C_{82}$ and $Gd_2@C_{80}$ from soot and the chemical reaction of their anions / X. Lu [et al.] // Carbon. — 2005. — V. 43. — P. 1546-1549.

89. Konarev, D. V. Donor-acceptor complexes of fullerene C_{60} with organic and organometallic donors / D. V. Konarev [et al.] // J. Mater. Chem. — 2000. — V. 10. — P. 803-818.

90. Maeda, Y. Reversible and Regioselective Reaction of $La@C_{82}$ with Cyclopentadiene / Y. Maeda [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2005. — V. 127. — P. 12190-12191.

91. Tsuchiya, T. Spin-Site Exchange System Constructed from Endohedral Metallofullerenes and Organic Donors / T. Tsuchiya [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — V. 128. — P. 14418-14419.

92. Akiyama, K. Non-HPLC Rapid Separation of Metallofullerenes and Empty Cages with $TiCl_4$ Lewis Acid / K. Akiyama [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2012. — V. 134. — P. 9762-9767.

93. Stevenson, S. Selective Complexation and Reactivity of Metallic Nitride and Oxometallic Fullerenes with Lewis Acids and Use as an Effective Purification Method / S. Stevenson [et al.] // Inorg. Chem. — 2009. — V. 48. — P. 11685-11690.

94. Markovic, Z. Biomedical potential of the reactive oxygen species generation and quenching by fullerenes (C_{60}) / Z. Markovic, V. Trajkovic // Biomaterials. — 2008. — V. 29. — № 26. — P. 3561-3573.

95. Kampe, K.-D. Diamino and Tetraamino Derivatives of Buckminsterfullerene C_{60} / K.-D. Kampe, N. Egger, M. Vogel // Angew. Client. Int. Ed. — 1993. — V. 32. — № 8. — P. 1174-1176.

96. Li, J. C_{60} fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides / J. Li [et al.] // J. Client. Soc. Client. Commun. — 1993. — V. 23. — P. 1784-1785.

97. Chiang, L. Y. Multi-hydroxy additions onto C_{60} fullerene molecules / L. Y. Chiang [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1992. — V. 24. — P. 1791-1793.

98. Schneider, N. S. Formation of fullerenols via hydroboration of fullerene-C_{60} / N. S. Schneider [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1994. — P. 463-464.

99. Lamparth, I. Water-soluble malonic acid derivatives of C_{60} with a defined three-dimensional structure / I. Lamparth, A. Hirsch // J. Client. Soc. Client. Commun. — 1994. — P. 1727-1728.

100. Boutorine, A. S. Fullerene-oligonucleotide conjugates: photo-induced sequence-specific DNA cleavage / A. S. Boutorine [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed Engl. — 1995. — V. 33. — P. 2462-2465.

101. Prato, M. Synthesis and characterization of the first fullerene-peptide / M. Prato [et al.] // J. Org. Chem. — 1993. — V. 58. — № 21. — P. 5578-5580.

102. She, Y. Synthesis and Characterization of Acetacetic Derivatives of Fullerene / Y. She [et al.] // Chemical Research in Chinese Universities. — 1996. — V. 12. — № 2. — P. 142-146.

103. Krätschmer, W. The Infrared and Ultraviolet Absorption Spectra of Laboratory-produced Carbon Dust: Evidence for the Presence of the C_{60} Molecule / W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. Huffman // Chem. Phys. Lett. — 1990. — V. 170. — P. 167-170.

104. Бубнов, В. П. Новые подходы к синтезу водорастворимых эндометаллофуллеренов с гадолинием / В. П. Бубнов [и др.] // Hydrogen Materials Sclence and Chemistry of Carbon Nanomaterials. X Intern. Conf., 2007. — 1150 p.

105. Rui, H. Synthesis and Aggregation Studies of Bingel-Hirsch Monoadducts of Gadofullerene / H. Rui [et al.] // J. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. — 2013. — V. 21. — № 6. — P. 549-559.

106. Бадамшина, Э. Р. Гидроксилированные фуллерены и фуллеренсодержащие уретаны / Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова // Высокомолекулярные соединения, серия Б. — 2007. — Т. 49. — № 7. — С. 1306-1316.

107. Patent № 5177248 U. S. Prosess of Forming Polysubstituted Fullerenes / Chiang L.Y., Upasani R.B., Swirczewski J.W.; — priority date: 18.02.94.

108. Zhang, Y. Synthesis of the First Dihydroxyl Adduct of $Gd@C_{82}$ / Y. Zhang [et al.] // Chemistry Letters. — 2005. — V. 34. № 9. P. 1264-1265.

109. Friend, J. N. A Textbook of Inorganic Chemistry / J. N. Friend, D. F. Twiss — London: Charles Geriffin & Company, 1924. — 346 p.

110. Dugan, L. Buckminsterfullerenol Free Radical Scavengers Reduce Excitotoxic and Apoptotic Death of Cultured Cortical Neuron / L. Dugan [et al.] // Neurobiology of Disease. — 1996. — № 133. — P. 129-135. Повтор 42

111. Sun, D. Synthesis and Characterization of a Water-Soluble Endohedral Metallofullerol / D. Sun [et al.] // Chem. Mater. — 1999. — V. 11. — P. 1003-1006.

112. Iezzi, E. B. Synthesis of the First Water-soluble Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerols / E. B. Iezzi [et al.] // Synth. Met. — 2002. — V. 128. — № 3. — P. 289-291.

113. Matuzenko, M. Yu. Synthesis and Protection Effect of Fullerenol-d / M. Yu. Matuzenko [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2011. — V. 47. — № 3. — P. 307-312.

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

115. Sueki, K. Synthesis of radio-metallofullerenols / K. Sueki, Y. Iwai // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2007. — V. 272. — № 3. — P. 505-509.

116. Kato, H. Lanthanoid Endohedral Metallofullerenols for MRI Contrast Agents / H. Kato [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2003. — V. 125. — № 14. — P. 4391-4397.

117. Chiang, L. Y. Efficient synthesis of polyhydroxylated fullerene derivatives via hydrolysis of polycyclosulfated precursors / L. Y. Chiang [et al.] // J. Org. Chem. — 1994. — V. 59. — P. 3960-3968.

118. Shu, C.-Y. Organophosphonate Functionalized Gd@C_{82} as a Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent / C.-Y. Shu [et al.] // Chem. Mater. — 2008. — V. 20. — P. 2106-2109.

119. Feng, L. Synthesis and Characterization of a Bisadduct of La@C_{82} / L. Feng [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — V. 128. — № 18. — P. 5990-5991.

120. Troshin, P. A. Synthesis of Fullerenols from Halofullerenes / P. A. Troshin, A. S. Astakhova, R. N. Lyubovskaya // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. — 2005. — V. 13. — № 4. — P. 331-343.

121. Sun, D. Y. Unusual Polymerization Behavior of Water-soluble Fullerenols in Laser Desorption Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry / D. Y. Sun [et al.] // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 1997. — V. 11. — № 1. — P. 114-116.

122. Toth, E. Water-Soluble Gadofullerenes: Toward High-Relaxivity, pH-Responsive MRI Contrast Agents / E. Toth [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2005. — V. 127. — № 2. — P. 799-805.

123. Kato, H. Syntheses and EELS characterization of water-soluble multi-hydroxyl Gd@C_{82} fullerenols / H. Kato [et al.] // Chemical Physics Letters. — 2000. — V. 324. — № 4. — P. 255-259.

124. Mikawa M., Paramagnetic water-soluble metallofullerenes having the highest relaxivity for MRI contrast agents / M. Mikawa [et al.] // Bioconjug. Chem. — 2001. — V. 12. — № 4. — P. 510-514.

125. Pat. 20120183468 U. S. Water-Soluble Functionalized Fullerenes / M. Farrell, M. Guaragno; priority date: 17.01.12.

126. Пат. RU 2558121 Российская Федерация. Способ получения высоко водорастворимых фуллеренолов / Седов В. П., Сжогина А. А.; заявитель и патентообладатель ФГБУ "ПИЯФ"; заявл. 26.05.2014; опубл. 27.07.2015. Бюл № 21.

127. Безмельницын, В. Н. Фуллерены в растворах / В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь // Успехи физических наук. — 1998. — Т. 168. — № 11. — С. 1195-1220.

128. Ruoff, R. S. Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents / R. S. Ruoff [et al.] // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97. — № 13. — P. 3379-3383.

129. Nath, S. Effect polarity of solvents on aggregation of C_{60} / S. Nath, H. Pal, A. V. Sapre. // Chem. Phys. Lett. — 2000. — V. 327. — P. 143-148.

130. Blau, W. J. Large infrared nonlinear optical response of C_{60} / W. J. Blau [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1991. — V. 67. — P. 1423-1425.

131. Ying, Q. Solution behavior of buckminsterfullerene (C_{60}) in benzene / Q. Ying, J. Marecek, B. J. Chu // J. Chem. Phys. — 1994. — V. 101. — P. 2665-2672.

132. Bulavin, L. A. Self-organization C_{60} nanoparticles in toluene solution / L. A. Bulavin [et al.] // Journal of Molecular Liquids. — 2001. — V. 93. — P. 187-191.

133. Bakare, A. D. C_{60} aggregate structure and geometry in non-polar o-xylene / A. D. Bakare, A. Patnaik // J. Phys. Chem. B. — 2005. — V. 109. — P. 87-92.

134. Smorenburg, H. E. Structure and dynamics of C_{60} in liquid CS_2 from neutron scattering / H. E. Smorenburg [et al.] // Phys. Rev. E. — 1995. — V. 52. — № 3. — P. 2742-2752.

135. Nath, S. Effect of solvent polarity on the aggregation of fullerenes: a comparison between C_{60} and C_{70} / S. Nath, H. Pal, A. V. Sapre // Chemical Physics Letters. — 2002. — V. 360. — P. 422-428.

136. Argentine, S. M. Unusual Photoluminescence Behavior of C_{70} / S. M. Argentine [et al.] // J. Phys. Chem. — 1994. — V. 98. — P. 7350-7354.

137. Торок, Д. Исследование аномальной кластеризации C_{60} в толуоле методом малоуглового рассеяния нейтронов / Д. Торок, В. Т. Лебедев, Л. Чер // Физика твердого тела. — 2002. — Т. 44. — № 3. — С. 546-547.

138. Гинзбург, Б. М. Изменения структуры ароматических растворителей под действием растворенного в них фуллерена C_{70} / Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев // Кристаллография. — 2008. — Т. 53. — № 4. — С. 681-685.

139. Гинзбург, Б.М. Влияние малых концентраций фуллерена C_{60} на диэлектрическую проницаемость его растворов в n-ксилоле / Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С. Шухиев // Письма в ЖТФ. — 2009. — Т. 35. — № 11. — С. 18-24.

140. Rudalevige, T. Spectroscopic studies of fullerene aggregates / T. Rudalevige, A. H. Francis, R. Zand // J. Phys. Chem. A. — 1998. — V. 102. — P. 9797-9802.

141. Prylutskyy, Yu. I. Structure, vibrational, and calorical properties of fullerene C_{60} in toluene solution / Yu. I. Prylutskyy [et al.] // Fullerene Sci. & Technology. — 2001. — V. 9. — № 2. — P. 167-174.

142. Golubkov, V. V. X-ray small-angle scattering of fullerene C_{70} solutions in o-xylene / V. V. Golubkov [et al.] // Russian J. of Physical Chem. — 2001. — V. 75. — № 10. — P. 1667-1670.

143. Aksenov, V. L. Formation of clusters in the systems C_{60}/NMP/Water by SANS / V. L. Aksenov [et al.] // Phycica B. — 2006. — V. 385. — P. 795-797.

144. Ying, Q. Slow aggregation of buckminsterfullerene (C_{60}) in benzene solution / Q. Ying, J. Marecek, B. Chu // Chem. Phys. Lett. — 1994. — V. 219. — P. 214-218.

145. Авдеев, М. В. Модели кластерообразования фуллеренов в растворах / М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов, Т. В. Тропин // Ж. физ. химии. — 2010. — Т. 84. — № 8. — С. 1405-1416.

146. Тропин, Т. В. Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллеренов / Т. В. Тропин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2006. — Т. 83. — № 9. — С. 467-472.

147. Смирнов, Б. М. Физика фрактальных кластеров / Б. М. Смирнов. — М.: Наука, 1991. — 136 с.

148. Jullien, R. Aggregation and fractal aggregates / R. Jullien, R. Botet. — Singapore: World Scientific, 1987. — 280 p.

149. Vicsek, T. Fractal growth Phenomena / T. Vicsek — Singapore: World Scientific, 1989. — 355 p.

150. Ghosh, H. N. Aggregation of C_{70} in Solvent Mixtures / H. N. Ghosh, A. V. Sapre, J. P. Mittal // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 100. — № 22. — P. 9439-9443.

151. Brant, J. A. Characterizing the impact of preparation method on fullerene cluster structure and chemistry / J. A. Brant [et al.] // Langmuir. — 2006. — V. 22. — № 8. — P. 3878-3885.

152. Мчедлов-Петросян, Н. О. Растворы фуллерена C_{60}: коллоидный аспект / Н. О. Мчедлов-Петросян // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2010. — Т. 1. — № 1. — С. 19-37.

153. Deguchi, S. Facile generation of fullerene nanoparticles by hand-grinding / S. Deguchi [et al.] // Adv. Mater. — 2006. — V. 18. — P. 729-732.

154. Chen, K. L. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C_{60}) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions / K. L. Chen, M. Elimelech // J. Colloid Interface Sci. — 2007. — V. 309. — P. 126-134.

155. Deguchi, S. Stabilization of C_{60} nanoparticles by protein adsorption and its implication for toxicity studies / S. Deguchi [et al.] // Chem. Res. Toxicol. — 2007. — V. 20. — № 6. — P. 854-858.

156. Mchedlov-Petrossyan, N. O. Colloidal dispersions of fullerene C_{60} in water: some properties and regularities of coagulation by electrolytes / N. O. Mchedlov-Petrossyan, V. K. Klochkov, G. V. Andrievsky // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1997. — V. 93. — № 24. — P. 4343-4346.

157. Shu, C-Y. Synthesis and characterization of a new water-soluble endohedral metallofullerene for MRI contrast agents / C-Y. Shu [et al.] // Carbon. — 2006. — V. 44. — № 3. — P. 496-500.

158. Nakamura, E. Functionalized Fullerenes in Water. The First 10 Years of Their Chemistry, Biology, and Nanoscience / E. Nakamura, H. Isobe // Acc. Chem. Res. — 2003. — V. 36. — № 11. — P. 807-815.

159. Zhang, J. Synthesis and in vivo study of metallofullerene based MRI contrast agent / J. Zhang [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2007. — V. 272. — № 3. — P. 605-609.

160. Laus S. Destroying Gadofullerene Aggregates by Salt Addition in Aqueous Solution of $Gd@C_{60}(OH)_x$ and $Gd@C_{60}[C(COOH_2)]_{10}$ / S. Laus [et al.] *// J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — V. 127. — № 26. — P. 9368-9369.

161. Nikolaev, I. V. Ordering of hydroxylated fullerenes in aqueous solutions / I. V. Nikolaev [et al.] // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. — 2012. — V. 20. — № 4-7. — P. 345-350.

162. Lebedev, V. T. Structure and self-assembly of fullerene-containing molecular systems / V. T. Lebedev, Yu. S. Grushko, Gy. Török // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. — 2013. — V. 15. — № 3-4. — P. 193-198.

163. Sitharaman, B. $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ and $Gd@C_{60}(OH)_x$: Nanoscale Aggregation Studies of Two Metallofullerene MRI Contrast Agents in Aqueous Solution / B. Sitharaman [et al.] // Nano Letters. — 2004. — V. 4. — № 12. — P. 2373-2378.

164. Shu, C.-Y. Aggregation Studies of the Water-Soluble Gadofullerene Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent: $[Gd@C_{82}O_6(OH)_{16}(NHCH_2CH_2COOH)_8]_x$ / C-Y. Shu [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2006. — V. 110. — P. 15597-15601.

165. Jeng, U. S. Study of Aggregates of Fullerene-Based Ionomers in Aqueous Solutions Using Small Angle Neutron and X-ray Scattering / U. S. Jeng [et al.] // J. Phys. Chem. B . — 1999. — V. 103. — № 7. — P. 1059-1063.

166. Tsao, C.-S. Study of the aggregation of fullerene-based ionomers in water solutions using small angle neutron scattering and small angle X-ray scattering / C.-S. Tsao, T.-L. Lin, U.-S. Jeng // J. Phys. Chem. Solids. — 1999. — V. 60. — № 8-9. — P. 1351-1353.

167. Shukla, R. B. Alteration of electronic relaxation in MR contrast agents through de-novo ligand design. / R. B. Shukla [et al.] // Acta Radiologica, Supplementum. — 1997. — V. 412. — P. 121-123.

168. Anilkumar, P. Fullerenes for Applications in Biology and Medicine / P. Anilkumar [et al.] // Current Medicinal Chemistry. — 2011. — V. 18. — № 14. — P. 2045-2059.

169. Sitharaman, B. Gadofullerenes as nanoscale magnetic labels for cellular MRI / B. Sitharaman [et al.] // Contrast Media & Molecular Imaging. — 2007. — V. 2. — № 3. — P. 139-146.

170. Zhang, E-Y. Preparation and Characterization of Two New Water-Soluble Endohedral Metallofullerenes as Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents / E-Y. Zhang [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2007. — V. 111. — № 51. — P. 14223-14226.

171. Kirchin, M. A. Gadobenate Dimeglumine (Gd-BOPTA): An Overview / M. A. Kirchin, G. P. Pirovano, A. Spinazzi // Investigative Radiology. — 1998. — V. 33. — № 11. — P. 798-809.

172. Thurston, D. E. Biomedical Imaging: the Chemistry of labels, probes and contrast agents / D. E. Thurston, ed. By M. Braddock — Cambridge: RSC Publishing, 2012. — 553 p.

173. Toth, E. The Chemistry of Contrast Agentsin Medical Magnetic Resonance Imaging / E. Toth, L. Helm, A. E. Merbach. — 2nd Edition. — Wiley: Chichester, 2001. — 512 p.

174. Bolskar, R. D. First Soluble M@C_{60} Derivatives Provide Enhanced Access to Metallofullerenes and Permit in Vivo Evaluation of Gd@$C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ as a MRI Contrast Agent / R. D. Bolskar [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2003. — V. 125. — № 18. — P. 5471-5478.

175. Wike-Hooley, J. L. The relevance of tumour pH to the treatment of malignant disease / J. L. Wike-Hooley, J. Haveman, H. S. Reinhold // Radiotherapy and Oncology. — 1984. — V. 2. — № 4. — P. 343-366.

176. Згонник, В. Н. Синтез фуллеренсодержащих полимеров на основе поли-М-винилпирролидона / В. Н. Згонник [и др.] // Журнал прикладной химии. — 1997. — Т. 70. — № 9. — С. 1538-1542.

177. Akiyama, K. Absorption spectra of Metallofullerenes M@C_{82} / K. Akiyama [et al.] // J. Phys. Chem. A. — 2000. — V. 104. — P. 7224-7226.

178. Суханов А. А. Исследование межмолекулярных взаимодействий в твердофазных смесях C_{60} - галогенид щелочного металла и их водных растворах газа / А. А. Суханов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2007. — Т. 2. — С. 1-8.

179. Arrais, A. Synthesis and Spectral Characterization of Water-Soluble Derivatives of C_{70} and High-Order Fullerene Mixture (C_{76}, C_{78} and C_{84}) Achieved by Chemically Induced Air Oxidation / A. Arrais [et al.] // New Diamond and Frontier Carbon Technology. — 2006. — V. 16. — № 2. — P. 79-96.

180. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворе / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. — М.: Наука, 1964. — 719 с.

181. Сибилева, М. А. Руководство к лабораторному практикуму по молекулярной биофизике / М. А. Сибилева, Е. Б. Морошкина. — СПб, 1998. — 122 с.

182. Свергун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. — М.: Наука, 1986. — 279 с.

183. Ibel, K. The neutron small-angle camera D11 at the High-flux Reactor, Grenoble / K. Ibel // J. Appl. Cryst. —1976. —V. 9. — P. 296-309.

184. Гуревич, И. И. Физика нейтронов низких энергий. / И. И. Гуревич, Л. В. Тарасов. — М.: Наука, 1965. — 607 с.

185. Bacon, G. E. Neutron diffraction. / G. E. Bacon. — 3rd edition. — Oxford: Clarendon press, 1975. — 422 p.

186. Sears, V. F. Neutron scattering lengths and cross sections / V. F. Sears // Neutron News. —1992. —V. 3. — № 3. — P. 26-37.

187. Кульвелис, Ю. В. Структура и свойства комплексов порфиринов и их аналогов с биосовместимыми полимерами и магнитными частицами : дисс. …канд. физ.-мат. наук : 03.00.02 / Кульвелис Юрий Викторович. — СПб, 2009. — 168 с.

188. Gladkich, I. Spectrometer for investigation of small-angle neutron scattering using the time-of-flight method / I. Gladkich [et al.] // J. Polym. Sci. — 1977. — V. 61. — P. 359-368.

189. Kadanoff, L. P. Hydrodynamic equations and correlation functions / L. P. Kadanoff, P. C. Martin // Annals of Physics. — 1963. — V. 24. — P. 419-469.

190. Debye, P. Scattering by an inhomogeneous solid / P. Debye, A. M. Bueche // J. Appl. Phys. — 1949. — V. 20. — № 6. — P. 518-525.

191. Guinier, A. Small-angle scattering of X-rays / A. Guinier, G. Fournet. — New York: John Wiley and Sons, 1955. — 266 p.

192. Jacrot, B. The study of biological structures by neutron scattering from solution / B. Jacrot // Rep. Prog. Phys. —1976. — V. 39. — P. 911-953.

193. Фейгин, Л. А. Рентгеновское малоугловое исследование структуры биополимеров в растворе : автореф. дис. …канд. физ.-мат. наук : 01.04.18 / Фейгин Лев Абрамович. – М., 1975. - 45 с.

194. Фейгин, Л. А. Абсолютная интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей щелевыми системами и вычисление молекулярного веса макромолекул / Л. А. Фейгин // Кристаллография. — 1967. — Т. 12. — С. 274-280.

195. Kratky, O. X-ray Investigation of Dissolved Chain Molecules / O. Kratky, G. Porod // Recl. Trav. Chim.Pays-Bas. — 1949. — V. 68. — P. 1106-1122.

196. Рольбин, Ю. А. Расчет на ЭВМ интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния моделями произвольной формы с заданным распределением электронной плотности / Ю. А. Рольбин, Л. А. Фейгин, Б. М. Щедрин // Аппаратура и методы рентг. анализа. — 1971. — Т. 9. — С. 46-50.

197. Svergun, D. I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria / D. I. Svergun // J. Appl. Cryst. — 1992. — V. 25. — P. 495-503.

198. Karas, M. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons / M. Karas, F. Hillenkamp // J. Anal.Chem. — 1988. — V. 60. — P. 2299-2301.

199. Tanaka, K. Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry / K. Tanaka [et al.] // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 1988. — V. 2. — № 8. — P. 151-153.

200. Александров, М. Л. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении - новый метод масс-спектрометрического анализа / М. Л. Александров [и др.] // ДАН СССР. — 1984. — Т. 277. — № 2. — С. 379-383.

201. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия органических соединений в начале XXI века / А. Т. Лебедев, В. Г. Заикин // Журнал аналитической химии. — 2008. — Т. 63. — № 12. — С. 1236-1264.

202. Watson, R. C. Jr. Laser-Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of High Molecular Mass Inorganic Complexes : diss. …master of science In chemistry / R. Craig Watson. — Virginia Polytecnic Institute and State University, 1997.

203. Henderson, W. Mass Spectrometric Transmutation of Fullerenes / W. Henderson, J. S. McIndoe // J. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. — 2014. — V. 22. — № 7. — P. 663-669.

204. Laskin, J. Mass Spectrometric Study of Unimolecular Decompositions of Endohedral Fullerenes / J. Laskin [et al.] // Intern. J. Mass Spectrom. — 1999. — V. 185-187. — P. 61-73.

205. Dennis, T. J. S. Isolation and characterisation of the two major isomers of [84]fullerene (C_{84}) / T. J. S. Dennis and H. Shinohara // Chem. Commun. — 1998. — № 5. — P. 619-620.

206. Ding J. Isolation and Characterization of $Pr@C_{82}$ and $Pr_2@C_{80}$ / J. Ding, S. Yang // J. Am. Chem. Soc. — 1996. — 118. — № 45. — P. 11254-11257.

207. Туйчиев, Ш. Исследование электрофизических свойств растворов фуллерена C_{60} в ароматических растворителях / Ш. Туйчиев [и др.] // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. — 2010. — Т. 53. — № 7. — С. 548-552.

208. Cerar, J. Water-Soluble Fullerenes. 2. Sodium Fullerenehexamalonate T_h-$C_{66}(COONa)_{12}$, a Highly Asymmetric Electrolyte / J. Cerar, J. Škerjanc // J. Phys. Chem. B. — 2000. — V. 104. — № 4. — P. 727-730.

209. Škerjanc, J. Water-soluble fullerene electrolytes. Electrostatic contribution to thermodynamic functions / J. Škerjanc / J. Chem. Phys. — 1999. — V. 110. — P. 6890-6895.

210. Боровский, И. Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований / И. Б. Боровский. — М.: МГУ, 1956. - 463 с.

211. Зубавичус, В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях / В. Зубавичус, Ю. Л. Словохотов // Успехи химии. — 2001. — Т.70. — № 5. — С. 429-463.

212. X-Ray Absorbtion. Principle, Technique, Application of EXAFS, XANES, SEXAFS / Edited by P. Koningsberger, R. Prins. — New York: John Willey & Sons, 1988. — 688 p.

213. Рентгено-спектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Д. И. Кочубей [и др.] — Новосибирск: Наука, 1988. — 306 с.

214. Soderholm, L. An EXAFS Study of the Metallofullerene Y@C_{82}: Is the Yttrium Inside the Cage? / L. Soderholm [et al.] // J. Phys. Chem. — 1992. — V. 96. — № 18. — P. 7153-7156.

215. Park, C. H. Structural information on Y ions in C_{82} from EXAFS experiments / C. H. Park [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 1993. — V. 213. — № 1-2. — P. 196-201

216. Kikuchi, K. Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / K. Kikuchi [et al.] // Electrochem. Soc. — 1994. — V. 1. — P. 1300-1308.

217. Giefers, H. Gd–L III EXAFS study of structural and dynamic properties of Gd@C_{82} between 10 and 300 K / H. Giefers [et al.] // Carbon. — 1999. — V. 37. — № 5. — P. 721-725.

218. Newville, M. IFEFFIT: interactive EXAFS analysis and FEFF fitting / M. Newville // J. Synchrotron Rad. — 2001. — V. 8. — P. 322-324.

219. Meyer, G. Novel optical approach to atomic force microscopy / G. Meyer, N. M. Amer // Appl. Phys. Lett. — 1988. — V. 53. — P. 1045-1047.

220. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / под ред. Г. Камминса, Э. Пайка. — М: Мир, 1978. — 584 с.

221. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии / А. Д. Лебедев [и др.] — Киев: Наукова думка, 1987. — 256 с.

222. Braginskaya, T. G. Analysis of the Polydispersity by Photon Correlation Spectroscopy. Regularization Procedure / T. G. Braginskaya [et al.] // Phys. Scripta. — 1983. — V. 28. — № 1. — P. 73-79.

223. Венгерович, Н. Г. Application of bioactive nanomaterials in wound process / Н. Г. Венгерович [и др.] // Вестник РВМА. — 2011. — Т. 33. — № 1. — С. 162-167.

224. Zha, Y-Y. Concentration-dependent effects of fullerenol on cultured hippocampal neuron viability / Y-Y. Zha [et al.] // International Journal of Nanomedicine — 2012. — V. 7. — P. 3099-3109.

225. Moor, K. J. Differential Photoactivity of Aqueous [C_{60}] and [C_{70}] Fullerene Aggregates Environ / K. J. Moor, S. D. Snow, J-H. Kim // Sci. Technol. — 2015. — V. 49. — № 10. — P. 5990-5998.

226. Ballesteros, E. Analytical potential of fullerene as adsorbent for organic and organometallic compounds from aqueous solutions / E. Ballesteros, M. Gallego, M. Valcarcel // J. Chromatogr. A. — 2000. — V. 869. — P. 101-110.

227. Goswami, T. H. Thermal Analysis: a Unique Method to Estimate the Number of Substituents in Fullerene Derivatives / T. H. Goswami [et al.] // Thermochimica Acta. — 2004. — V. 419. — № 1-2. — P. 97-104.

228. Wilson, L. J. Medicinal Applications of Fullerene and Metallofullerenes / L. J. Wilson // Electrochem. Soc. Interface. — 1999. — V. 8. — P. 24-28.

229. Zou, T. The Effect of Hemiketals on the Relaxivity of Endohedral Gadofullerenols / T. Zou [et al.] // RSC Adv. — 2015. — V. 5. — P. 96253-96257.

230. Xing, G. M. Influences of Structural Properties on Stability of Fullerenols / G. M. Xing [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — № 31. — P. 11473-11479.

231. Laus, S. Understanding Paramagnetic Relaxation Phenomena for Water-Soluble Gadofullerenes / S. Laus [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — № 15. — P. 5633-5639.

232. Kikuchi, K. Isolation and identification of fullerene family: C_{76}, C_{78}, C_{82}, C_{84}, C_{90} and C_{96} / K. Kikuchi [et al.] // Chem. Phys. Letters. — 1992. — V. 188. — № 3-4. — P. 177-180.

233. Lu, X. Isolation and Spectroscopic Study of a Series of Monogadolinium Endohedral Metallofullerenes / X. Lu [et al.] // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. — 2005. — V. 13. — P. 13-20.

234. Akasaka, T. La@C_{82} Anion. An Unusually Stable Metallofullerene / T. Akasaka [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — № 38. — P. 9316-9317.

235. Колтовер, В. К. Эндоэдральные фуллерены: от химической физики к нанотехнологии и медицине / В. К. Колтовер [и др.] // Вестник РФФИ. — 2008. — Т. 3. —№ 59. — С. 54-71.

236. Shinohara, H. Spectroscopic Properties of Isolated Sc_3@C_{82} Metallofullerene / H. Shinohara [et al.] // J. Phys. Chem. — 1994. — V. 98. — № 35. — P. 8597-8599.

237. Заявка на изобретение RU 2016137236(058679). Способ получения водорастворимых гидроксилированных производных эндометаллофуллеренов лантаноидов / Седов В. П., Сжогина А. А, Суясова М. В., Шилин В. А., Лебедев В. Т.; заявитель ФГБУ "ПИЯФ"; заявл. от 16.09.16.

238. Суясова, М. В. Масс-спектроскопическое исследование и идентификация фуллеренолов и их прекурсоров / Суясова М. В., Козлов В. С. — Гатчина, 2015. — 30 с.

239. Hedberg, K. Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C_{60}, from Gas-Phase Electron Diffraction / K. Hedberg [et al.] // Science. — 1991. — V. 254. — P. 410-412.

240. Nomura, M. An XAFS Study of Metallofullerene La@C_{82} / M. Nomura [et al.] / Physica B. — 1995. — V. 208-209. — P. 539-540.

241. Gupta, C. K. Extractive metallurgy of rare earths / C. K. Gupta, N. Krishnamurthy // International Materials Reviews. — 1992. — V. 37. — № 1. — P. 197-248.

242. Химия и технология редких и рассеянных элементов, Ч. 2. Учеб. пособие для вузов / под ред. К.А. Большакова. —2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1976. — 360 с.

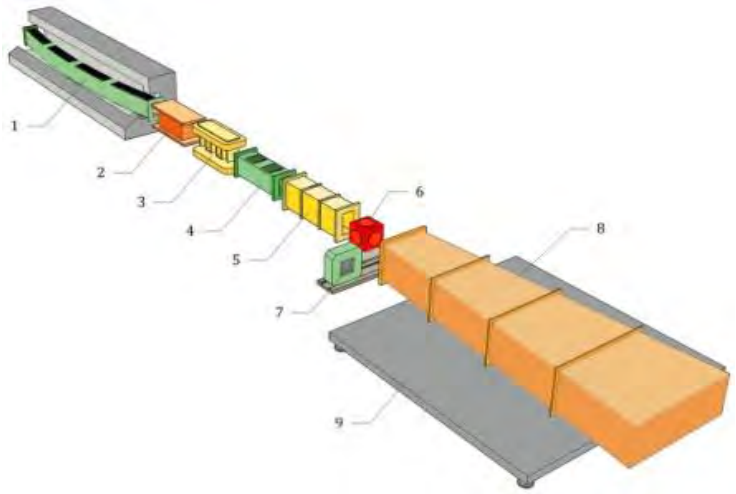
243. Степанчикова, С. А. Экспериментальное изучение поведения гидроксидных комплексов в близнейтральных и щелочных растворах редкоземельных элементов и иттрия при 25 °С / С. А. Степанчикова [и др.] // Геология и геофизика. — 2014. — Т. 55. — № 8. — С. 1188-1193.

244. Nugent, L. J. Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series / L. J. Nugent // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. — 1970. — V. 32. — № 11. — P. 3485-3491.

245. Funasaka, H. Magnetic Properties of Gd@C_{82} Metallofullerene / H. Funasaka [et al.] // J. Chem. Phys. Lett. — 1995. — V. 232. — № 3. — P. 273-277.

246. Li, J. A Water-Soluble Gadolinium Metallofullerenol: Facile Preparation, Magnetic Property and Magnetic Resonance Imaging Application / J. Li [et al.] // Dalton Trans. — 2016. — V. 45. — P. 8696-8699.

Приложение А. Схема малоуглового дифрактометра "Мембрана"



1 – нейтроновод поляризатор, 2 – флиппер, 3 – магнитный резонатор Драбкина, 4 – нейтроновод-анализатор, 5 – вакуумный объем перед образцом, 6 – образец, 7 – 2D-детектор, 8 – вакуумный объем между образцом и детекторов в сборке с блоком линейного детектора, платформа

Приложение Б. Основные характеристики малоуглового дифрактометра "Мембрана"

Характеристика	Значение
Спектр падающего на образец пучка: а) интегральный спектр, средняя длина волны $\langle\lambda\rangle$ [нм], ширина линии $\Delta\lambda/\langle\lambda\rangle$ а) монохроматический спектр интервал λ [нм] ширина линии $\Delta\lambda/\langle\lambda\rangle$	 0.3 0.25 0.2-0.5 0.1
Плотность потока нейтронов на образце [н/см^{2}с]: а) интегральный спектр, б) монохроматический спектр $\lambda = 0.23$ нм	 $1\cdot10^4$ $1\cdot10^3$
Диапазон переданных импульсов, q [нм$^{-1}$]: а) линейный детектор, б) 2D-детектор	 0.04-2.0 0.1-20
Максимальные поперечные размеры пучка на образце [мм^2]	8 x 60
Длина плеча дифрактометра	7,68 м
Угловой диапазон при симметричном положении блока детекторов	$\pm$ 2,18^o
Угловой диапазон при асимметричном положении блока детекторов	0 – 4,36^o
Уровень фона для одного счетчика	~ 10^{-3}имп./с
Точность установки детекторного блока по углу	$\pm$ 0,01 мм

Приложение В. Основные характеристики спектрометра малоуглового рассеяния нейтронов «ЮМО»

Характеристика	Значение
Поток на образце (тепловые нейтроны)	$10^7 – 4×10^7$ н/(с·см^2) [1]
Диапазон длин волн	0.5 Å to 8 Å
Q-диапазон	$7×10^{-3} – 0.5$ Å^{-1}
Динамический Q-диапазон	qmax/qmin до 100
Специфические особенности спектрометра	Двухдетекторная система [2, 3], ванадиевые стандарты перед каждым из детекторов, детектор прямого пучка
Диапазон размеров объектов	500 – 10 Å
Интенсивность (в абсолютных единицах, минимальный доступный уровень)	0.01 cm^{-1}
Стандарт для калибровки	Ванадий во время эксперимента [4, 5]
Размер пучка на образце	8 – 22 мм [6]
Тип коллимационной системы	Аксиальная
Детекторы рассеянных нейтронов	He^3-заполненные, собственного изготовления, 8 независимых нитей [7], Один из них позиционно-чувствительный, 600×600 мм, разрешение 5 мм [8].
Детектор прямого пучка	^{6}Li-конвертор (сделанный в лаборатории)
Стандартные условия на образце	В термобоксе держатели образцов с кюветами
Q-разрешение	5 – 20%
Диапазон по температуре (стандартный)	0 °C ± 200 °C (Lauda)
Доступный диапазон по температуре	700 °C (Evrotherm)
Число одновременно загружаемых образцов	14
Уровень фона	0.03 – 0.2 см$^{-1}$
Среднее время измерения на один образец	20 мин – 1 час
Минимально доступное время измерения (импульс)	200 мс
Система электроники управления	VME
Программное обеспечение для управления	SONIX [9]
Программы обработки данных	SAS [10, 11], Fitter [12]

Приложение Г. Параметры аппроксимации корреляционных функций (67) для растворов $C_{60}(OH)_{30}$

Концентрация фуллеренола, % масс.	Амплитуда g_1*10^6, $см^{-1}$	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^6, $см^{-1}$	Радиус корреляции R_2, нм	Амплитуда g_3*10^{10}, $см^{-1}$	Характерное расстояние L, нм	Радиус корреляции R_3, нм
1,87	2,60±0,70	1,00±0,10	0,03±0,02	4,90±1,80	20±5	29,40±0,50	2,80±0,60
3,49	2,20±0,30	1,40±0,10	0,07±0,06	4,40±1,50	20±2	30,70±1,20	9,20±1,20
5,19	4,50±0,40	1,30±0,10	0,09±0,03	5,40±0,70	30±3	31,40±0,60	5,60±0,70
7,19	4,70±0,30	1,40±0,10	0,30±0,10	4,10±0,30	30±2	29,80±0,40	6,60±0,40
10,5	7,50±1,00	1,30±0,10	0,80±0,10	4,40±0,30	50±4	30,60±1,20	11,40±1,00
15,3	14,90±2,70	1,10±0,10	1,90±0,2	4,40±0,20	120±10	27,10±1,30	13,80±0,90

Приложение Д. Параметры аппроксимации корреляционных функций (67) для растворов $C_{70}(OH)_{30}$

Концентрация фуллеренола, % масс.	Амплитуда g_1*10^6, $см^{-1}$	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^6, $см^{-1}$	Радиус корреляции R_2, нм	Амплитуда g_3*10^{10}, $см^{-1}$	Характерное расстояние L, нм	Радиус корреляции R_3, нм
3,51	2,00±0,50	1,30±0,20	0,02±0,06	4,30±4,90	10±1	32,00±1,90	11,50±1,70
5,25	4,10±0,50	1,20±0,10	0,01±0,02	6,50±4,70	30±4	30,60±0,50	4,00±0,80
7,2	6,00±0,90	1,10±0,10	0,20±0,10	4,60±0,80	40±4	31,00±0,70	5,70±0,80
10,4	6,70±0,80	1,30±0,10	0,50±0,10	4,00±0,40	40±3	29,90±1,20	12,00±0,90
15,2	14,20±1,90	1,20±0,10	1,20±0,10	4,70±0,20	90±10	28,20±1,50	13,80±1,00
22,4	20,00±1,90	1,10±0,10	2,20±0,10	5,90±0,10	280±10	29,70±0,40	9,80±0,40

Приложение Е. Параметры аппроксимации корреляционных функций (68) для растворов фуллеренолов $C_{70}(OH)_{30}$ в зависимости от концентрации (С).

С, % масс.	g_1, произв. ед.	g_2, произв. ед.	g_3, произв. ед.	R_{C1}, нм	R_{C2}, нм	L, нм	R_{C3}, нм
0.05	869±12	20.5±1.1	0,44±0,01	0,62±0,01	3,48±0,05	0	30,7±0,1
0.1	1411±16	59.8±1.1	0,50±0,01	0,57±0,01	3,02±0,02	0	31,9±0,1
0.2	1984±5	-0.94±0.03	-0,03±0,04	0,86±0,01	5,91±0,17	11,3±0,1	22,2±6,7
0.5	5021±6	-3.25±0.03	1,14±0,01	0,82±0,01	3,53±0,04	9,49±0,03	31,9±0,1
1.0	10049±9	-10.23±0.08	1,84±0,02	0,86±0,01	2,87±0,03	9,19±0,02	32,6±0,1

Приложение Ж. Параметры аппроксимации сечений растворов фуллеренолов $Gd@C_{82}(OH)_{38\text{-}40}$ функцией (66)

Концентрация фуллеренола, C, %	Сечение, I_0, $см^{-1}$	Радиус корреляции R_C, нм	Фрактальная размерность D
3,29	369±11	24,8±0,8	2,65±0,04
2,63	195±7	23,5±1,0	2,52±0,06
1,97	114±5	20,4±1,1	2,73±0,10
1,32	92±6	22,4±1,7	2,62±0,11
0,66	45±5	24,8±3,1	2,51±0,15
0,33	37±11	31,5±8,7	2,33±0,25

Приложение И. Параметры аппроксимации корреляционных функций для растворов фуллеренолов $Gd@C_{82}(OH)_{38\text{-}40}$ функцией (69)

Концентрация фуллеренола, С, %	Амплитуда g_1*10^3, $см^{-1}$	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^4, $см^{-1}$	Радиус корреляции R_2, нм
3,29	6,27±0,14	6,20±0,11	6,80±0,10	37,40±0,20
2,63	4,90±0,15	5,85±0,14	4,00±0,10	38,80±0,30
1,97	2,77±0,12	6,20±0,20	2,70±0,10	35,70±0,30
1,32	1,93±0,11	6,70±0,30	1,70±0,11	37,80±0,60
0,66	1,43±0,46	5,00±0,92	0,96±0,14	36,30±1,80
0,33	0,60±0,08	6,20±0,53	0,50±0,04	39,00±0,90

Приложение К. Параметры аппроксимации данных синхротронного рассеяния на водных растворах фуллеренолов $Gd@C_{82}(OH)_{38-40}$ функцией (70)

Концентрация фуллеренола, С, % масс.	Интенсивность рассеяния, $I_{01}*10^{-4}$, произв. ед.	Радиус корреляции R_1, нм	Фрактальная размерность D_1	Интенсивность рассеяния, $I_{02}*10^{-7}$, произв. ед.	Радиус корреляции R_2, нм	Фрактальная размерность D_2
0,5	62,10±0,2	2,970±0,005	4±0	24,20±0,05	34,94±0,05	2,660±0,001
0,1	0,95±0,01	0,750±0,005	4±0	2,20±0,01	26,42±0,1	3,460±0,005
0,05	2,20±0,01	0,920±0,002	4±0	1,1 0±0,01	29,80±0,2	3,310±0,008

Приложение Л. Параметры аппроксимации корреляционных функций γ(R) для растворов фуллеренолов $Gd@C_{82}(OH)_{38-40}$ функцией (71)

Концентрация фуллеренола, С, % масс.	Амплитуда g_1*10^{-3}, произв. ед.	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^{-2}, произв. ед.	Радиус корреляции R_2, нм	Амплитуда g_3, произв. ед.	Радиус корреляции R_3, нм
0,5	2,950±0,003	1,610±0,002	14,70±00,01	7,520±0,006	192,2±0,2	37,70±0,01
0,1	1,390±0,013	0,620±0,004	0,700±0,002	8,890±0,030	22,4±0,1	36,70±0,02
0,05	1,790±0,002	0,750±0,002	0,333±0,002	7,020±0,040	10,40±0,03	34,80±0,02

Приложение М. Параметры аппроксимации корреляционных функций для водных растворов фуллеренола $Gd@C_{82}(OH)_{38-40}$ (pH=3) при комнатной температуре (20 °C) функцией (72)

Концентрация фуллеренола, С, % масс.	Амплитуда g_1*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_2, нм	Амплитуда g_3*10^5, $см^{-1}нм^{-3}$	Расстояние L, нм	Радиус корреляции R_3, нм
3	4,46±0,55	1,57±0,11	3,61±0,11	6,73±0,11	1,2±0,066	46,2±1,8	21,2±1,6
2,5	3,34±0,50	1,76±0,16	3,01±0,11	7,85±0,17	0,64±0,085	57,3±5,01	25,6±6,9
2	3,80±0,58	1,43±0,13	2,44±0,10	6,59±0,14	0,78±0,066	42,4±2,97	24,7±2,2
1,5	1,92±0,40	1,97±0,26	1,67±0,08	8,84±0,22	0,32±0,11	68,7±5,5	17,7±8,3
1	1,70±0,43	1,52±0,19	1,11±0,06	6,70±0,17	0,30±0,04	42,6±3,2	21,5±2,3
0,5	3,77±1,01	0,83±0,27	0,65±0,04	6,72±0,21	0,17±0,033	40,3±5,5	22,7±3,6
0,25	2,05±0,64	1,05±0,16	0,40±0,02	8,60±0,15	0,072±0,014	56,0±2,8	13,3±3,3

Приложение Н. Параметры аппроксимации корреляционных функций для водных растворов фуллеренолов (pH=3) при комнатной температуре (20 °C) функцией (72)

Элемент	Амплитуда g_1*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_2, нм	Амплитуда g_3*10^5, $см^{-1}нм^{-3}$	Расстояние L, нм	Дисперсия R_3, нм
Pr	6,66±0,27	1,38±0,04	1,10±0,02	8,25±0,06	0,14±0,01		17,7±1,9
Sm	6,29±0,94	0,52±0,14	3,20±0,19	8,16±0,02	0,62±0,02	60,1±0,5	12,1±0,62
Eu	41,8±2,4	0,38±0,17	0,29±0,01	8,97±0,11	0,02±0,005	64,4±3,8	15,8±3,9
Gd	12,6±2,0	0,68±0,28	1,77±0,05	6,98±0,11	0,55±0,04	48,6±2,2	19,9±2,8
Tb	11,8±0,8	0,69±0,07	1,96±0,03	7,63±0,05	0,45±0,02	51,4±1,2	19,5±1,1
Dy	7,74±0,68	0,90±0,04	1,03±0,01	8,28±0,05	0,18±0,01	62,8±1,1	16,6±1,2
Ho	13,3±0,7	0,72±0,07	2,32±0,04	7,76±0,06	0,45±0,03	52,9±1,8	19,5±1,7
Tm	7,00±0,22	1,00±0,04	0,55±0,01	8,58±0,06	0,10±0,008	67,2±1,0	11,0±1,2

Приложение О. Параметры аппроксимации корреляционных функций для водных растворов фуллеренолов (pH=3) при температуре 37 °C функцией (72)

Элемент	Амплитуда g_1*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_2, нм	Амплитуда g_3*10^5, $см^{-1}нм^{-3}$	Расстояние L, нм	Дисперсия R_3, нм
Pr	5,62±0,27	1,43±0,05	1,06±0,02	8,10±0,07	0,18±0,01	56,1±1,8	20,6±1,6
Sm	3,70±1,04	0,52±0,14	3,04±0,02	8,37±0,03	0,71±0,02	62,3±0,5	16,1±0,6
Eu	31,2±2,2	0,39±0,12	0,32±0,01	7,88±0,10	0,06±0,004	59,2±1,2	15,9±1,2
Gd	33,1±3,0	0,48±0,21	1,74±0,04	7,41±0,09	0,42±0,03	49,7±1,8	18,6±1,9
Tb	8,32±0,61	0,81±0,09	1,86±0,04	8,39±0,08	0,30±0,03	55,1±2,5	18,9±2,5
Dy	5,69±0,26	1,01±0,05	1,00±0,01	8,43±0,05	0,11±0,01	66,3±1,28	13,3±1,5
Ho	11,8±0,8	0,73±0,09	2,24±0,03	7,98±0,06	0,39±0,03	57,5±1,6	19,0±1,6
Tm	6,36±0,25	1,05±0,05	0,49±0,01	8,62±0,08	0,07±0,007	68,2±1,5	14,7±1,6

Приложение П. Параметры аппроксимации корреляционных функций для водных растворов фуллеренолов (pH=7) при комнатной температуре (20 °C) функцией (72)

Элемент	Амплитуда g_1*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_2, нм	Амплитуда g_3*10^5, $см^{-1}нм^{-3}$	Расстояние L, нм	Дисперсия R_3, нм
Pr	10,6±0,9	1,00±0,05	0,85±0,03	7,70±0,15	0,22±0,03	46,8±3,6	24,4±2,3
Sm	15,8±1,9	0,52±0,14	3,13±0,29	7,84±0,04	0,66±0,04	54,6±0,8	13,3±1,0
Eu	4,3±0,2	1,36±0,08	0,56±0,03	5,87±0,15	0,81±0,05	0±0	39,7±0,6
Gd	14,7±2,1	0,68±0,28	1,89±0,07	6,61±0,14	0,53±0,06	42,2±3,3	22,1±2,5
Tb	7,63±0,34	1,01±0,06	1,04±0,04	7,29±0,11	0,30±0,03	42,1±3,3	27,4±1,9
Dy	6,14±0,28	1,37±0,09	1,44±0,05	6,35±0,12	0,74±0,11	25,1±4,5	32,9±1,9
Ho	6,19±0,24	1,04±0,07	2,08±0,02	8,40±0,03	0,191±0,02	60,9±1,3	15,4±1,6
Tm	6,41±0,28	1,46±0,08	0,65±0,05	6,81±0,29	1,04±0,19	0±0	41,7±1,7

Приложение Р. Параметры аппроксимации корреляционных функций для водных растворов фуллеренолов (pH=7) при температуре 37 ° функцией (72)

Элемент	Амплитуда g_1*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_1, нм	Амплитуда g_2*10^3, $см^{-1}нм^{-3}$	Радиус корреляции R_2, нм	Амплитуда g_3*10^5, $см^{-1}нм^{-3}$	Расстояние L, нм	Дисперсия R_3, нм
Pr	12,0±1,7	0,90±0,06	0,81±0,04	6,73±0,11	0,26±0,04	40,7±4,3	27,4±2,4
Sm	21,1±2,3	0,52±0,14	3,01±0,04	7,71±0,06	0,75±0,03	52,8±1,4	21,0±1,4
Eu	8,4±0,3	0,99±0,06	0,63±0,03	5,63±0,15	0,9±0,06	0±0	39,2±0,7
Gd	13,5±1,3	0,68±0,28	1,73±0,04	6,98±0,08	0,48±0,03	45,3±1,5	19,1±1,3
Tb	13,0±0,5	0,79±0,06	1,02±0,03	7,27±0,13	0,33±0,05	37,8±4,4	25,9±2,5
Dy	7,50±0,41	1,16±0,09	1,38±0,51	6,35±0,14	0,80±0,14	22,7±5,5	34,9±2,4
Ho	4,92±0,27	1,10±0,09	2,01±0,02	8,25±0,04	0,31±0,02	58,6±1,0	18,0±1,1
Tm	9,91±0,49	1,00±0,07	0,95±0,05	5,24±0,13	1,31±0,08	0±0	37,2±0,6