

## Синтез и идентификация аддуктов фуллеренола-24 с переходными металлами и лантаноидами

© В.В. Кузнецов<sup>3</sup>, Н.А. Куленова<sup>1</sup>, Б.К. Шаймарданова<sup>1</sup>, М.А. Саденова<sup>1</sup>, Л.В. Шушкевич<sup>1</sup>,  
А.А. Блохин<sup>1,2</sup>, Н.А. Чарыков<sup>1,2,3</sup>, А.А. Гурьева<sup>2</sup>, В.П. Герман<sup>2</sup>, В.А. Кескинов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Центр „Veritas“, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменногоorsk, Казахстан

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия,

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vv.kuznetsov@inbox.ru

Поступила в Редакцию 28 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Описан синтез аддуктов фуллеренола-24 ( $C_{60}(OH)_{24}$ ) с некоторыми переходными металлами и лантаноидами —  $C_{60}(ONa)_x(O_2M)_{(24-x)/2}$ ,  $C_{60}(ONa)_x(O_3M)_{(24-x)/3}$ ,  $M = Co, Cu, Mn, Zn, Gd, Tb$ . Идентификация аддуктов проведена методами элементного анализа, инфракрасной и электронной спектроскопии, комплексного термического анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии и динамического светорассеяния. Изучена растворимость аддуктов в водных растворах в природном интервале температур. Применение указанных аддуктов в качестве микроудобрений яровой ячменя в Республике Казахстан приводило к общему увеличению как его урожайности, так и устойчивости к воздействию патогенных микроорганизмов.

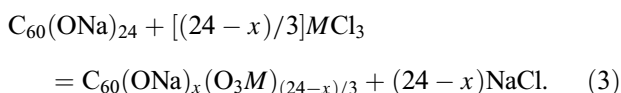
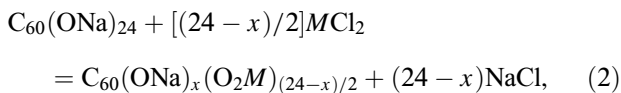
**Ключевые слова:** аддукт, фуллеренол-24, переходные металлы, лантаноиды, синтез, идентификация, агротехническое применение, яровой ячмень.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56722.4932k

### 1. Введение

Для синтеза аддуктов фуллеренола-24 с переходными металлами и лантаноидами использовали фуллеренол-24  $C_{60}(OH)_{24}$  [1–9], который интересен своим агротехническим применением [10,11].

Синтез аддуктов  $C_{60}(ONa)_x(O_2M)_{(24-x)/2}$ ,  $C_{60}(ONa)_x(O_3M)_{(24-x)/3}$ ,  $M = Co, Cu, Mn, Zn, Gd, Tb$  проводили в два этапа. На первом этапе происходил синтез натриевых производных фуллеренола, а на втором — синтез аддуктов:



Уравнение (2) соответствует синтезу аддуктов с переходными металлами, а уравнение (3) — с 4f-металлами (лантаноидами).

При этом использовалась следующая методика.

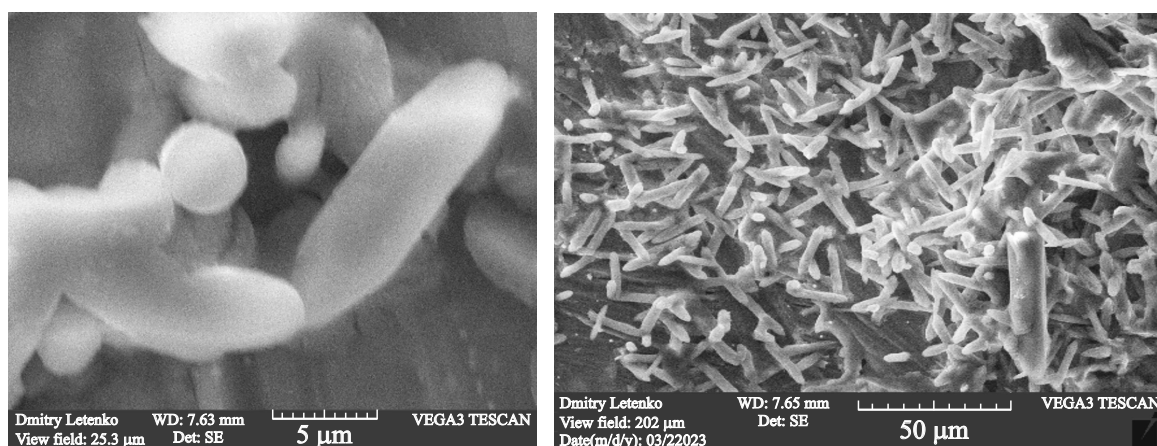
1. Растворение 2.9 г  $C_{60}(OH)_{24}$  в 30 см<sup>3</sup> раствора NaOH (концентрация раствора 0.1 mol/l), в результате растворения образуется коричневый водный раствор  $C_{60}(ONa)_{24}$ . Доведение pH раствора до значений 7.5–8.5 отн.ед. при добавлении нескольких капель раствора HCl с концентрацией 1 mol/l.

2. Приготовление 100 ml раствора  $MCl_x$  ( $M = Co, Cu, Mn, Zn, Gd, Tb$ ) с концентрацией от 55 г/дм<sup>3</sup> ( $CoCl_2$ ) до 93 г/дм<sup>3</sup> ( $TbCl_3$ ) при pH раствора 3.5–4.0 отн.ед. во избежание гидролиза  $MCl_x$  (при добавлении нескольких капель раствора HCl с концентрацией 1 mol/l).

3. Добавление водного раствора  $MCl_x$  по каплям к водному раствору  $C_{60}(ONa)_{24}$ . Образуется рыжий аморфный окрашенный осадок. Отстаивание полученного раствора с образованным осадком в течение 24 h. Фильтрация полученной гетерогенной смеси (раствор-твердая фаза) через бумажный фильтр („красная лента“).

4. Трехкратная промывка осадка метанолом  $CH_3OH$ , (при каждой промывке использовалось ~ 50 см<sup>3</sup> растворителя). Окончательная сушка аддуктов в вакуумном сушильном шкафу (остаточное давление не превышало 0.1 mm Hg) при температуре ~ 50°C в течение 90 min.

В результате получены граммовые количества окрашенных кристаллогидратов аддуктов:  $C_{60}(ONa)_{12}(O_2Co)_6 \cdot 24H_2O$ ,  $C_{60}(ONa)_4(O_2Cu)_{10} \cdot 18H_2O$ ,  $C_{60}(ONa)_4(O_2Mn)_{10} \cdot 18H_2O$ ,  $C_{60}(ONa)_8(O_2Zn)_8 \cdot 20H_2O$ ,  $C_{60}(ONa)_6(O_3Gd)_6 \cdot 22H_2O$ ,  $C_{60}(ONa)_6(O_3Tb)_6 \cdot 20H_2O$  массой от 3.8 г. (для  $C_{60}(ONa)_{12}(O_2Co)_6 \cdot 24H_2O$ ) до 4.1 г (для  $C_{60}(ONa)_6(O_3Gd)_6 \cdot 22H_2O$ ), что соответствует практическому выходу  $\eta \approx 65–72\%$  от теоретически возможного. Типичные фотографии синтезированных аддуктов, представленные на рис. 1, выполнены на электронном микроскопе VEGA3 TESCAN при увеличении  $\times 500–5000$ .



**Рис. 1.** Электронные фотографии кристаллогидратов аддуктов фуллеренола-24 с переходными металлами и лантаноидами: *a* —  $C_{60}(ONa)_4(O_2Mn)_{10} \cdot 18H_2O$  (увеличение  $\times 5000$ ), *b* —  $C_{60}(ONa)_6(O_3Gd)_6 \cdot 22H_2O$  (увеличение  $\times 500$ ).

**Таблица 1.** Элементный состав металлоаддуктов  $C_{60}(ONa)_x(O_2M)_{(24-x)/2}$ ,  $C_{60}(ONa)_x(O_3M)_{(24-x)/3}$

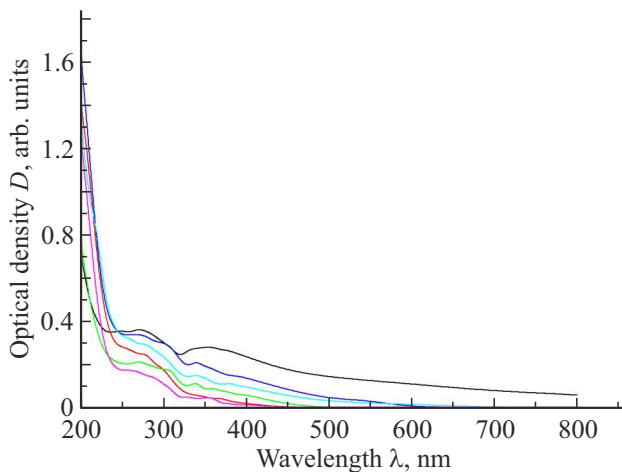
№	<i>M</i> в аддукте	Содержание элемента на 1 молекулу фуллеренового кора $C_{60}$ (60 атомов C)					Формула металлоаддукта
		C	O	H	Na	<i>Me</i>	
1	Na	60	$44 \pm 2$	$40 \pm 2$	$24 \pm 1$	0	$C_{60}(ONa)_{24} \cdot 20H_2O$
2	Co	60	$48 \pm 6$	$48 \pm 5$	$12 \pm 3$	$6 \pm 2$	$C_{60}(ONa)_{12}(O_2Co)_6 \cdot 24H_2O$
3	Cu	60	$42 \pm 8$	$36 \pm 5$	$4 \pm 2$	$10 \pm 4$	$C_{60}(ONa)_4(O_2Cu)_{10} \cdot 18H_2O$
4	Mn	60	$42 \pm 9$	$36 \pm 4$	$4 \pm 2$	$10 \pm 5$	$C_{60}(ONa)_4(O_2Mn)_{10} \cdot 18H_2O$
5	Zn	60	$44 \pm 7$	$40 \pm 5$	$8 \pm 3$	$8 \pm 3$	$C_{60}(ONa)_8(O_2Zn)_8 \cdot 20H_2O$
6	Gd	60	$46 \pm 8$	$44 \pm 6$	$6 \pm 3$	$6 \pm 3$	$C_{60}(ONa)_6(O_3Gd)_6 \cdot 22H_2O$
7	Tb	60	$44 \pm 8$	$40 \pm 7$	$6 \pm 3$	$6 \pm 3$	$C_{60}(ONa)_6(O_2Tb)_6 \cdot 20H_2O$

Образование аддуктов типа  $C_{60}(ONa)_x(O_2M)_{(24-x)/2}$ ,  $C_{60}(ONa)_x(O_3M)_{(24-x)/3}$  в кислых растворах не наблюдали в принципе, что однозначно доказывается при анализе диаграмм растворимости в тройных системах с фуллеренолом и солью металла (фуллеренол–соль металла–вода) [1,2,12].

Идентификацию аддуктов  $C_{60}(ONa)_x(O_2M)_{(24-x)/2}$ ,  $C_{60}(ONa)_x(O_3M)_{(24-x)/3}$ ,  $M = Co, Cu, Mn, Zn, Gd, Tb$  осуществляли следующими методами. ИК-спектры аддуктов в таблетках KBr получали на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в диапазоне волновых чисел  $\bar{\nu} = 400-4000 \text{ cm}^{-1}$ . Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре SPECORD M32 (Германия) в диапазоне длин волн  $\lambda = 200-1000 \text{ nm}$  (раствор сравнения — дистиллированная вода). Термогравиметрический анализ аддуктов проводили на анализаторе NETZSCH TG 209 F1 Libra в диапазоне температур  $30-100^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха со скоростью нагрева  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Для высокоэффективной жидкостной хроматографии использовали Shimadzu LC-20 Prominence со спектрофотометрическим детектированием при  $\lambda = 300 \text{ nm}$ , оснащённый колонкой „Phenomenex® NH2“ (колонка с размерами  $150 \times 2.0 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$  и током  $100 \text{ A}$ ), объём ввода  $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ , скорость ввода  $0.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , элюент — ацетонитрил/водный рас-

твор уксусной кислоты с концентрацией кислоты 0.1% (в объемном соотношении проба/растворитель 5/95). Анализ элементного состава проводили методом рентгено-флюоресцентного анализа на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN с программным обеспечением Essence. Дополнительно элементный анализ на содержание легких атомов проводили с помощью прибора PerkinElmer PE 2400 CHN. Динамическое светорассеяние в водных растворах аддуктов проводили с помощью прибора Zetasizer Nano ZS. Растворимость аддуктов в водных растворах изучали с помощью стандартного шейкер-термостата с дополнительной стабилизацией температуры ( $\Delta T = 0.05 \text{ K}$ , время насыщения — 8 h, частота встряхивания  $\nu = 2 \text{ Hz}$ , концентрации растворов определяли спектрофотометрическим методом на длине волны  $\lambda = 270 \text{ nm}$ ).

Состав прекурсора  $C_{60}(ONa)_{24} \cdot 20H_2O$  устанавливается довольно точно ( $\pm 1$  атом H, Na, O на 1 фуллереновый кор — 60 атомов C, см. табл. 1). Некоторый разброс в содержании O и H связан с наличием во всех аддуктах большого количества слабосвязанной кристаллизационной воды, при этом на поверхности кристаллогидратов (при исследовании в атмосфере) может происходить частичное обезвоживание равновесных кристаллогидратов. Для металлоаддуктов с переходны-



**Рис. 2.** Электронные спектры металлоаддуктов фуллеренола-24  $C_{60}(ONa)_x(O_2M)_{(24-x)/2}$  и  $C_{60}(ONa)_x(O_3M')_{(24-x)/3}$  относительно дистиллированной воды;  $M$ : Co (черный), Cu (красный), Mn (голубой), Zn (синий), Gd (зеленый), Tb (фиолетовый); ширина кюветы  $l = 10$  см; концентрации растворов в  $g/dm^3$ : Co — 0.040, Cu — 0.043, Mn — 0.040, Zn — 0.043, Gd — 0.037, Tb — 0.040.

ми металлами и лантаноидами  $M$  устойчивость состава существенно снижается, прежде всего, это относится к содержанию  $M$  в аддуктах ( $\pm 2-5$  атомов  $M$  на 60 атомов  $C$ , табл. 1). Все аддукты можно считать смесями форм с несколько различающимся составом (родственных соединений) и их изомеров. Первичные прекурсоры, используемые для приготовления аддуктов, а именно  $C_{60}(OH)_{24}$ ,  $C_{60}Br_{24}$  [3,4], представляют собой смесь изомеров, не всегда строго стехиометрического состава. Атом галогена может прививаться к пентагон-гексагональному атому  $C$  или к гексагон-гексагональному атому  $C$  (потом структура будет унаследована фуллеренолом, его натриевыми формами и металлоаддуктами). Далее группы замещения могут альтернативно располагаться равномерно распределенными по поверхности кора  $C_{60}$ , преимущественно по экватору кора, циркулярно, спотами и т.д. Уже при образовании металлоаддуктов с двух и трехзарядными катионами связывание возможно с группами одного фуллеренового кора  $C_{60}$ , двух и даже трех различных коров. Среднее расстояние между соседними группами замещения ( $C-O-Na$ ) в аддукте  $C_{60}(ONa)_{24}$  может быть рассчитано в простейшем приближении равномерного распределения групп по поверхности кора  $C_{60}$ :  $r = (\pi d^2/N)^{1/2}$ , где  $d \sim 0.73$  nm — «диаметр фуллеренового кора»,  $N = 24$ . При расчете получается значение  $r \sim 0.26$  nm. Приближительная длина связи  $r_{C-O-Na} \approx 0.3-0.4$  nm. С учетом ионных радиусов  $M^{z+}$  (от  $r_{M^{z+}} \approx 0.073$  для Cu до  $r_{M^{z+}} \approx 0.092$  для Tb), геометрически связывание одного многозарядного иона может происходить как с одним, так и с несколькими фуллереновыми корами.

Из рис. 2 видно, что электронные спектры растворов всех металлоаддуктов изоморфны: имеется

**Таблица 2.** Коэффициенты экстинкции  $\varepsilon_{270}$  и коэффициенты расчета концентрации  $\kappa_{270}$  для растворов металлоаддуктов при  $\lambda = 270$  nm

$M$ в металло- аддукте	Коэффициент экстинкции $\varepsilon_{270}$ , $10^3$ $cm^2/g$	Коэффициент расчета концентрации $\kappa_{270}$ , $g/dm^3$
Co	0.915	1.093
Cu	0.572	1.748
Mn	0.850	1.176
Zn	0.391	2.557
Gd	0.568	1.760
Tb	0.733	1.364

два широких пика поглощения при  $\lambda_1 \sim 340-360$  nm,  $\lambda_2 \sim 265-275$  nm. По второму пику мы в дальнейшем определяли объемные концентрации аддуктов. Коэффициенты экстинкции  $\varepsilon_{270}$  для растворов металлоаддуктов при  $\lambda = 270$  nm представлены в табл. 2.

Концентрация металлоаддуктов  $C$  связана с оптической плотностью  $D_{270}$  при  $\lambda = 270$  nm (согласно закону Бугера–Ламберта–Бера) соотношением

$$D_{270} = \varepsilon_{270} C (g/dm^3) l (cm),$$

$$C (g/dm^3) = D_{270} / \varepsilon_{270} l (cm) = \kappa_{270} D_{270} / l, \quad (4)$$

где  $\kappa_{270}$  — коэффициент расчета концентрации при  $\lambda = 270$  nm согласно закону Бугера–Ламберта–Бера.

Различие в коэффициентах экстинкции в электронных спектрах водных растворов металлоаддуктов в 2–3 раза связано, на взгляд авторов, с фиксацией для удобства длины волны спектрофотометрического определения объемных концентраций металлоаддуктов —  $\lambda = 270$  nm, при этом максимумы поглощения могут смещаться на несколько nm или на несколько десятков nm.

Абсорбционные ИК-спектры всех металлоаддуктов также оказались изоморфными. Во всех представлены: колебания фуллеренового кора  $C_{60}$  при значениях волнового числа  $\bar{\nu}$  в интервалах 528–532, 570–577, 1170–1183, 1423–1429  $cm^{-1}$ ; колебания кристаллогидратных молекул  $H_2O$  в интервалах значений волновых чисел 3595–3620, 3448–3454, 1640–1651  $cm^{-1}$ ; относительно слабые колебания остаточных и гидризованных O–H групп в интервале значений  $\bar{\nu} = 3417-3421$   $cm^{-1}$ ; колебания C–O групп в интервале значений  $\bar{\nu} = 1716-1728$   $cm^{-1}$ ; колебания O–Na групп при  $\bar{\nu} = 540-565$   $cm^{-1}$ ; система пиков, отвечающих колебаниям M–O, O–M–O, в интервале значений  $\bar{\nu}$  от 424  $cm^{-1}$  (Zn) до 600  $cm^{-1}$  (Tb).

Комплексный термический анализ кристаллогидратов был проведен для кристаллогидратов металлоаддуктов  $C_{60}(ONa)_x(O_2M)_{(24-x)/2} \cdot N H_2O$ ,  $C_{60}(ONa)_x(O_3M')_{(24-x)/3} \cdot N' H_2O$ , ( $M = Co, Cu, Mn, Zn, M' = Gd, Tb$ ). Обозначим  $T^{(start)}$ ,  $T^{(ext)}$ ,  $T^{(fin)}$  температуры начала, экстремума и конца эффекта.

Введем обозначения следующих процессов: MED — многостадийная дегидратация кристаллогидратов, T-RE-OMD — разложение с выделением оксида  $M$ , SOD — разложение с выделением оксида  $\text{Na}_2\text{O}$ , FCO — дополнительное окисление фуллеренового коа.

Во всех случаях на термограммах последовательно наблюдали соответствующие эффекты. В процессе MED  $T^{(\text{start})}$  лежит в диапазоне от 70 К (для Cu) до 95 К (для Zn);  $T^{(\text{ext})}$  — от 285 К (для Cu) до 325 К (для Tb);  $T^{(\text{fin})}$  — от 330 К (для Cu) до 370 К (для Tb). В процессе T-RE-OMD  $T^{(\text{start})}$  находится в диапазоне от 330 К (для Cu) до 385 К (для Gd);  $T^{(\text{ext})}$  — от 390 К (для Cu) до 470 К (для Tb);  $T^{(\text{fin})}$  — от 485 К (для Cu) до 540 К (для Tb). В процессе SOD  $T^{(\text{start})}$  изменяется в диапазоне от 490 К (для Cu) до 545 К (для Tb);  $T^{(\text{ext})}$  — от 565 К (для Cu) до 615 К (для Tb);  $T^{(\text{fin})}$  — от 640 К (для Cu) до 685 К (для Tb). В случае FCO для всех металлоаддуктов  $T^{(\text{start})} = 680$  К,  $T^{(\text{ext})} = 1000$  К,  $T^{(\text{fin})}$  определить невозможно, процесс растянут на неопределенный температурный интервал.

Идентификацию металлоаддуктов проводили также с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Условия хроматографического анализа были следующими: колонка „Phenomenex® NH2“ (параметры колонны —  $150 \times 2$  mm,  $5 \mu\text{m}$ , 100 A), элюент — ацетонитрил/водный раствор трифторуксусной кислоты с концентрацией 0.1% (в объемном соотношении 5:95), скорость элюирования  $v = 0.2$  ml/min, объем дозируемой пробы —  $20 \mu\text{l}$ , для детектирования использовалась диодная матрица. Полученные результаты, например, по металлоаддукту  $\text{C}_{60}(\text{ONa})_8(\text{O}_2\text{Zn})_8$  показали, что при выходе аддукта из колонны наблюдается достаточно узкий пик выхода (с шириной на полувысоте  $\delta_{1/2} \leq 20$  s, что косвенно доказывает получение достаточно чистого аддукта с чистотой 96–97 rel. wt.%). Аналогичные данные были получены и для других металлоаддуктов.

Растворимость в системах  $\text{C}_{60}(\text{ONa})_x(\text{O}_2M)_{(24-x)/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{60}(\text{ONa})_x(\text{O}_3M)_{(24-x)/3} \cdot \text{H}_2\text{O}$  представлена на рис. 3. Из рис. 3 видно, что растворимость всех металлоаддуктов (без смены типа кристаллогидрата) возрастает при уменьшении температуры, что весьма ценно в агротехническом отношении, поскольку максимальное снабжение растений микроэлементами будет наблюдаться именно при температурах около  $0^\circ\text{C}$  (при таянии или выпадении первого снега в весенне-осенний период), когда эти элементы максимально востребованы для развития зерновых. Любопытно отметить, что растворимость кристаллосольвата прекурсора  $\text{C}_{60} \cdot 2\text{Ar}$  (Ar — бензол, толуол, о-ксилол, о-дихлобензол...) возрастает с ростом температуры, а растворимость несольватированного  $\text{C}_{60}$ , напротив, с ростом температуры монотонно убывает.

Все растворы металлоаддуктов в воде оказались сложным образом иерархически ассоциированы (табл. 3, 4). В них наблюдали последовательное образование ассоциатов I порядка (с типичными линейными размерами  $\delta_I$

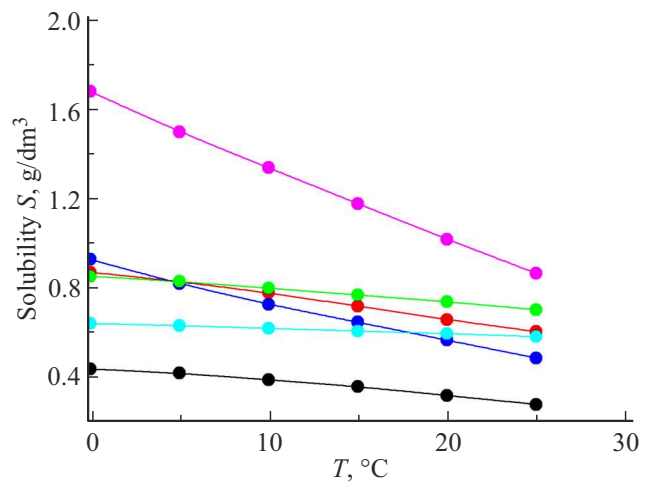


Рис. 3. Растворимость металлоаддуктов в воде в природном интервале температур: Co (черный), Cu (красный), Mn (голубой), Zn (синий), Gd (зеленый), Tb (фиолетовый).

порядка десятков nm), II порядка ( $\delta_{II}$  порядка сотен nm), III порядка ( $\delta_{III}$  порядка нескольких микрон), причем образование последних отвечает микрогетерогенному раствору. Неассоциированные металлоаддукты ( $\delta_0 \sim 2$  nm) нами не наблюдались. Данные по распределению металлоаддуктов по размерам, электрокинетическим потенциалам и подвижности ассоциатов аддуктов в растворах представлены в табл. 3, 4.

Элементарный расчет числа мономерных молекул в ассоциате  $i$ -го порядка  $N_{i-0}$

$$N_{i-0} = (\delta_i/\delta_0)^3 \cdot (K_{\text{pack}})^i, \quad K_{\text{pack}} = \pi/6 \quad (5)$$

позволяет оценить искомые количества:  $N_{I-0} \approx 2 \cdot 10^4$ ,  $N_{II-0} \approx (3-4) \cdot 10^4$ ,  $N_{III-0} \approx (2-4) \cdot 10^9$  ( $K_{\text{pack}}$  — упаковочный коэффициент „малых сфер в большую сферу“). Последние ассоциаты несомненно отвечают микрогетерогенному коллоидному состоянию системы.

Отрицательный потенциал всех ассоциатов, с одной стороны, обуславливает седиментационную устойчивость растворов, а с другой стороны, препятствует дальнейшему укрупнению ассоциатов III порядка.

Для определения биологической урожайности зерновых культур применяли нанопрепараты, приготовленные на основе самого фуллеренола-24 и  $M$ -аддуктов с переходными металлами (Co, Cu, Zn, Mn). Наиболее ярко эффект их воздействия проявился на богарных участках с корневой обработкой растворами водорастворимых фуллеренов — аддуктами фуллеренола с медью, марганцем, кобальтом и цинком, где урожайность ярового ячменя повысилась на 54–80%. На других полигонах урожайность увеличилась на 25–50%. Это подтверждает результаты ранее проведенных нами исследований [11].

По сравнению с другими соединениями переходных и редкоземельных металлов, указанные соединения:

— малорастворимы, т.е. будут удерживаться в почве достаточно долго;

**Таблица 3.** Распределение по размерам  $\delta_i$  ассоциатов аддуктов в растворах при 25°C

Металлоаддукт	Концентрация $C$ , g/dm <sup>3</sup>	$\delta_0$ , nm	$\delta_I$ , nm	$\delta_{II}$ , nm	$\delta_{III}$ , nm
$C_{60}(ONa)_{12}(O_2Co)_6$	0.34	–	65	105	7
$C_{60}(ONa)_4(O_2Cu)_{10}$	0.55	–	–	105	5
$C_{60}(ONa)_4(O_2Mn)_{10}$	0.49	–	–	108	5
$C_{60}(ONa)_8(O_2Zn)_8$	0.88	–	–	120	5
$C_{60}(ONa)_6(O_3Gd)_6$	0.72	–	–	120	6
$C_{60}(ONa)_6(O_2Tb)_6$	0.50	–	65	103	7

**Таблица 4.** Электрокинетические потенциалы  $\xi_i$  и подвижности  $U_i$  ассоциатов аддуктов в растворах при 25°C

Металлоаддукт	$\xi_I$ , mV	$\xi_{II}$ , mV	$\xi_{III}$ , mV	$U_I$ , $\mu\text{m} \cdot \text{cm/V} \cdot \text{s}$	$U_{II}$ , $\mu\text{m} \cdot \text{cm/V} \cdot \text{s}$	$U_{III}$ , $\mu\text{m} \cdot \text{cm/V} \cdot \text{s}$
$C_{60}(ONa)_{12}(O_2Co)_6$	–20	–35	–60	–1.4	–2.6	–3.5
$C_{60}(ONa)_4(O_2Cu)_{10}$	–	–35	–50	–	–2.6	–3.7
$C_{60}(ONa)_4(O_2Mn)_{10}$	–	–35	–50	–	–2.5	–3.7
$C_{60}(ONa)_8(O_2Zn)_8$	–	–40	–50	–	–2.3	–3.7
$C_{60}(ONa)_6(O_3Gd)_6$	–	–40	–55	–	–2.4	–3.6
$C_{60}(ONa)_6(O_2Tb)_6$	–20	–30	–60	–1.5	–2.8	–3.5

– увеличивают растворимость при понижении температуры, т.е. в особо важный для растений весенне-осенний период (яровые-озимые);

– существуют в растворах в формах ассоциатов различных типов — мономеров и ассоциатов I, II, III порядков, каждый из которых может усваиваться различными клетками растений по различному механизму и с различными диффузионными ограничениями;

– атомы металлов, связанные с фуллереновым кором, обладают, по мнению авторов, определенным синергетическим эффектом воздействия на клетки растений, поскольку фуллеренолы, сами по себе (без металлов в структуре), например, обладают, выраженным антиоксидантным, влагосохраняющим, антисрессовым, бактерицидным и т.п. воздействием на клетки растений.

#### Финансирование работы

Исследования были поддержаны грантом Российского научного фонда № 23-23-00064, <https://rscf.ru/project/23-23-00064/>.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, В.Н. Постнов, В.В. Шаройко, И.В. Мушин. Успехи химии **85**, 1, 38 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4489>
- [2] N.A. Charykov, V.A. Keskinov, K.A. Tsvetkov, A. Kanbar, K.N. Semenov, L.V. Gerasimova, Zh.K. Shaimardanov, B.K. Shaimardanova, N.A. Kulenova. Processes **9**, 2, 349 (2021). <https://doi.org/10.3390/pr9020349>

- [3] M. Sillion, A. Dascalu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, C. Ungurenasu. Beilstein J. Org. Chem. **9**, 1285 (2013). <https://doi.org/10.3762/bjoc.9.145>
- [4] J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **23**, 1784 (1993). DOI: 10.1039/C39930001784
- [5] S.M. Mirkov, A.N. Djordjevic, N.L. Andric, S.A. Andric, T.S. Kostic, G.M. Bogdanovic, M.B. Vojinovic-Miloradov, R.Z. Kovacevic. Nitric Oxide **11**, 2, 201 (2004). DOI: 10.1016/j.niox.2004.08.003.
- [6] A. Arrais, E. Diana. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures **11**, 35 (2003). DOI: 10.1081/FST-120018667
- [7] M.S. Meier, J. Kiegiel. Org. Lett. **3**, 11, 1717 (2001). <http://dx.doi.org/10.1021/ol0159120>
- [8] K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki, H. Takada, T. Oshima. ACS Nano **2**, 2, 327 (2008). DOI: 10.1021/nn700151z.
- [9] L.Y. Chiang, L.Y. Wang, J.W. Swirczewski, S. Soled, S. Cameron. J. Org. Chem. **59**, 14, 3960 (1994). DOI: 10.1021/jo00093a030
- [10] Г.Г. Панова, Е.В. Канаш, К.Н. Семенов Н.А. Чарыков, Ю.В. Хомяков, Л.М. Аникина, А.М. Артемьева, Д.Л. Корнюхин, В.Е. Вертебный, Н.Г. Синявина, О.П. Удалова, Н.А. Куленова, С.Ю. Блохина. Сельскохозяйственная биология **53**, 1, 38 (2018). DOI: 10.15389/agrobiology.2018.1.38rus
- [11] G.G. Panova, I.N. Kitorova, O.V. Skobeleva, N.G. Sinjavina, N.A. Charykov, K.N. Semenov. Plant Growth Regul. **79**, 3, 309 (2016). DOI: 10.1007/s10725-015-0135-x
- [12] К.Н. Семенов, И.Г. Кантерман, Н.А. Чарыков, В.А. Кескинов, Н.А. Куленова. Радиохимия **56**, 5, 421 (2014). DOI: 10.1134/S106636221405007

Редактор Е.Ю. Флегонтова