

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

На правах рукописи

Аль-Шуучи Юнис Турки Махмуд

УДК 546.26+544.77.03+544.77.051.1

**Наноразмерные агрегаты C_{60} в полярных растворителях:
формирование, свойства и взаимодействие с ионами металлов**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
Мчедлов–Петросян Н.О.
доктор химических наук, профессор

Харьков – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
РАЗДЕЛ 1 ФУЛЛЕРЕНЫ В РАСТВОРАХ: ОТ МОЛЕКУЛ ДО НАНОАГРЕГАТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	13
1.1 Общая характеристика растворов фуллеренов	13
1.2 Поведение фуллеренов в «хороших» растворителях	18
1.3 Способы получения гидрозолей фуллеренов и их свойства	20
1.4 Наноразмерные агрегаты фуллеренов в полярных растворителях	27
1.5 Выбор систем для исследования и последовательность опытов	30
РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
2.1 Реагенты и аппараты	31
2.1.1 Реактивы и посуда	31
2.1.2 Приборы	32
2.2 Методика проведения экспериментов	33
2.2.1 Приготовление растворов фуллеренов	33
2.2.2 Определение порогов коагуляции	34
РАЗДЕЛ 3 ПОЛУЧЕНИЕ КОНДЕНСАЦИОННЫМ МЕТОДОМ ОРГАНОЗОЛЕЙ ФУЛЛЕРЕНА C ₆₀ И ИХ ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	35
3.1 Поведение фуллерена C ₆₀ в «хороших» растворителях	35
3.1.1 Коэффициенты молярного поглощения и растворимость фуллерена в ароматических растворителях	35
3.1.2 Состояние фуллерена в индивидуальных «хороших» растворителях	38
3.2 Характеристика коллоидных растворов фуллеренов	39

3.2.1	Общая характеристика	39
3.2.2	Происхождение отрицательного заряда	40
3.3	Изменение свойств коллоидных растворов фуллерена во времени	52
3.3.1	Формирование коллоидных частиц	52
3.3.2	Старение растворов	56
3.3.3	Другие смешанные растворители	59
3.4	Особенности поведения фуллерена в смесях «хорошего» и полярного растворителей: толуола и метанола	62
3.4.1	Образование коллоидных частиц при низких концентрациях в смешанном растворителе толуол–метанол	62
3.4.2	Изменения электронных спектров поглощения в смешанных растворителях толуол–метанол	68
3.5	Сравнение спектров поглощения и размеров агрегатов C_{60} в метаноле и ацетонитриле	73
3.6	Выводы к разделу 3	76
РАЗДЕЛ 4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОАГРЕГАТОВ C_{60} С КАТИОНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В АЦЕТОНИТРИЛЕ И СМЕСИ БЕНЗОЛ–АЦЕТОНИТРИЛ		78
4.1	Взаимодействие коллоидных частиц C_{60} с электролитами в ацетонитриле	78
4.2	Перезарядка частиц фуллерена кислотами	88
4.3	Влияние воды	90
4.4	Значения порогов быстрой коагуляции	91
4.4.1	Золь фуллерена в ацетонитриле	91
4.4.2	Коагуляция золя фуллерена в смеси бензол–ацетонитрил	96
4.5	Выводы к разделу 4	97

РАЗДЕЛ 5 ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОЗОЛЕЙ C_{60} В АЦЕТОНИТРИЛЕ	98
ДИСПЕРГАЦИОННЫМ МЕТОДОМ И ИХ СВОЙСТВА	
5.1 Приготовление и характеристика органозоля	98
5.2 Происхождение отрицательного заряда коллоидных частиц	100
5.3 Взаимодействие с электролитами	103
5.4 Выводы к разделу 5	106
РАЗДЕЛ 6 КОАГУЛЯЦИЯ АЛКОЗОЛЯ C_{60} В МЕТАНОЛЕ	107
6.1 Характеристика коллоидных частиц в метаноле	107
6.2 Исследование электрокинетического потенциала в коллоидных растворах фуллерена C_{60} при добавках электролитов	109
6.3 Взаимодействие с электролитами: коагуляция и перезарядка	112
6.4 Выводы к разделу 6	120
РАЗДЕЛ 7 ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ДЕРЯГИНА–ЛАНДАУ–ФЕРВЕЯ– ОВЕРБЕКА К ИНТЕРПРЕТАЦИИ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСИЙ C_{60} В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	121
7.1 Применение теории ДЛФО к золю в метаноле и оценка константы Гамакера фуллерен-фуллерен	122
7.2 Применение теории ДЛФО к золю C_{60} в ацетонитриле	123
7.3 Органозоли фуллерена в сравнении с гидрозолями	126
7.4 Выводы к разделу 7	129
ВЫВОДЫ	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	132
СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ	152
Приложение А	154
Приложение Б	157
Приложение В	158

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

t	– время
R	– универсальная газовая постоянная
T	– абсолютная температура
F	– число Фарадея
N_A	– число Авогадро
k_B	– постоянная Больцмана
c	– молярная концентрация, М
I	– ионная сила объемной фазы, М
z_i	– заряд иона
e	– элементарный заряд
ε_0	– диэлектрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$
ε_r	– относительная диэлектрическая проницаемость среды
A	– поглощение раствора (оптическая плотность)
λ	– длина волны электромагнитных колебаний, нм
λ_{\max}	– значение длины волны электромагнитных колебаний в максимуме полосы поглощения, нм
E	– коэффициент молярного поглощения, $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
u_e	– электрофоретическая подвижность, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
ζ	– электрокинетический потенциал, мВ
κ	– обратная дебаевская длина (обратная величина приведенной толщины диффузной части двойного электрического слоя)
q_s	– плотность поверхностного заряда, элем. заряд $\times \text{нм}^{-2}$
Ψ	– поверхностный электрический потенциал
$K_n(x)$	– модифицированная функция Бесселя второго рода, порядка n

r_i	– радиусы соответствующих частиц (ионов, мицелл, и т.д.)
d	– размер коллоидных частиц
M	– моль/л, концентрация вещества
W	– коэффициент замедления коагуляции
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
СРС	– статическое рассеяние света
ДРС	– динамическое рассеяние света
КПД	– коэффициент полидисперсности
ПБК	– порог быстрой коагуляции
Теория	– теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека
ДЛФО	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Фуллерены уже более двадцати лет находятся в центре внимания химиков, физиков и представителей смежных наук. Они принадлежат к широко распространённой группе наноматериалов, которая интенсивно исследуется многими группами ученых во всем мире.

Фуллерены являются мощными антиоксидантами. Они легко и с большой скоростью реагируют со свободными радикалами, которые часто становятся причиной повреждения или гибели клеток. Так, фуллерены применяются в медицине и фармацевтике для управления неврологическими повреждениями, как, например, при болезни Альцгеймера. Интенсивно разрабатываются препараты от атеросклероза. При этом фуллерены ведут себя как «радикальные губки» и являются более эффективными антиоксидантами, чем даже витамин E, поскольку они могут нейтрализовать 20 и более свободных радикалов на одну молекулу.

С другой стороны, фуллерены химически активны, благодаря этому их добавляют к полимерным структурам, чтобы создавать новые сополимеры с заданными физическими и механическими свойствами.

Применение C_{60} , C_{70} и других фуллеренов в биохимических и медицинских исследованиях в значительной мере связано с использованием их в виде стабильных растворов. При этом важным вопросом остается экобезопасность соответствующей продукции.

Между тем, растворимость C_{60} довольно низкая в любых растворителях. Лучшими оказались ароматические растворители (производные бензола и нафталина), а также сероуглерод CS_2 . В алифатических углеводородах (парафинах) растворимость ниже, а в полярных растворителях – еще меньше.

Растворимость в воде практически нулевая. С другой стороны, в воде многими авторами к настоящему времени получены и исследованы коллоидные растворы C_{60} и C_{70} .

В полярных растворителях (ацетонитрил, ацетон, диметилсульфоксид), а также в спиртах фуллерены тоже образуют коллоидные растворы с размером агрегатов до нескольких сотен нанометров. В отличие от водных коллоидных растворов (гидрозолей), золи в полярных органических растворителях (органозоли) исследованы меньше, причем принципиально важное явление – коагуляция электролитами – в случае органозолей практически не изучено.

Поэтому настоящее исследование было предпринято с целью более детального изучения формирования и физико-химических свойств наноагрегатов C_{60} в нескольких полярных органических растворителях, а также устойчивости этих дисперсных систем по отношению к электролитам различной природы.

Связь работы с научными программами, планами, темами

Данная диссертационная работа является частью плановых исследований, проводимых на кафедре физической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина в рамках госбюджетной НИР «Наносистемы та нановпорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № госрегистрации 0116U000834.

Цель и задачи исследования

В настоящей диссертации была поставлена **цель**: выявить основные закономерности формирования, агрегативной устойчивости и коагуляции наноразмерных агрегатов C_{60} в полярных органических растворителях.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить режимы формирования наноразмерных агрегатов молекул C_{60} в указанных растворителях как конденсационным, так и диспергационным методами.

2. Охарактеризовать размеры, степень полидисперсности, заряд агрегатов C_{60} , а также исследовать процессы старения дисперсной системы.

3. Выяснить природу заряда частиц и механизм его возникновения, а также характер изменчивости заряда под действием электролитов.

4. Изучить характер коагуляции дисперсий C_{60} солями с неорганическими и органическими катионами, а также кислотами.

Объекты исследования – процессы формирования наноразмерных агрегатов C_{60} в полярных органических растворителях и их взаимодействие с электролитами.

Предмет исследования – влияние природы органического растворителя и электролитов на дисперсность, электрокинетический потенциал, старение и агрегативную устойчивость наноразмерных агрегатов фуллеренов C_{60} .

Методы исследования – спектрофотометрический (получение спектров поглощения и исследование коллоидных свойств), спектрофлуориметрический, динамическое рассеяние света (данные о распределении частиц по размерам и измерение ζ -потенциала) и статическое рассеяние света, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия электроспрея.

Научная новизна полученных результатов

1. Доказана анион-радикальная природа возникновения отрицательного заряда наноагрегатов C_{60} в полярных не являющихся донорами водородной связи (НДВС) растворителях (ацетонитрил, смесь ацетонитрила с бензолом и толуола с ацетонитрилом).

2. Коагуляция дисперсий C_{60} как в полярных НДВС растворителях, так и в метаноле, подчиняется правилу Шульце-Гарди.

3. Обнаружен парадоксальный эффект: сильно выраженная склонность агрегатов электрофильных молекул C_{60} к перезарядке под действием неорганических катионов и сильных кислот.

4. Указанное явление перезарядки в случае многозарядных неорганических катионов приводит к появлению новой разновидности так называемых зон коагуляции.

5. Оценено значение константы Гамакера (взаимодействие фуллерен–фуллерен) и с его помощью интерпретированы свойства гидрозолей фуллеренов.

Практическое значение полученных результатов

1. Выработаны условия получения нанодисперсных систем с низким коэффициентом полидисперсности в полярных растворителях различного состава на основе ацетонитрила и метанола.

2. Охарактеризован процесс старения исследованных систем.

3. Охарактеризована зависимость параметров наноагрегатов C_{60} , полученных методом диспергирования, в зависимости от времени озвучивания.

4. Обнаружено исчезновение отрицательного заряда и потеря агрегативной устойчивости дисперсной системы в полярных растворителях, не являющихся донорами водородной связи (НДВС), под действием небольших добавок воды.

5. Выявленный эффект перезарядки может быть использован для управления транспортными свойствами наноагрегатов фуллеренов.

Личный вклад соискателя состоит в исследовании механизмов образования дисперсий, электронных спектров органозолой, определении порогов быстрой коагуляции методом спектрофотометрии, оценке размеров методом динамического рассеяния света, исследовании электрокинетических свойств. Постановка задачи исследования, обсуждение результатов и формулирование

выводов проведены совместно с научным руководителем, д.х.н., проф. Н. О. Мчедловым-Петросьяном, и к.х.н., н.с. Н. Н. Камневой.

Автор выражает благодарность н.с. С.В. Шеховцову за помощь на начальной стадии экспериментов с растворами фуллеренов, Е.А. Коростелевой (Фармстандарт-Биолек, Харьков) за измерения методом статического рассеяния света, к.т.н., доценту А.И. Маринину (Национальный университет пищевых технологий, Киев) за измерения динамического рассеяния света, кандидату физ.-мат. наук, доценту кафедры физических технологий А. П. Крышталю (университет им. В. Н. Каразина, Харьков) за измерения методом просвечивающей электронной микроскопии, А. С. Зозуле (Университет Эрланген-Нюрнберг, ФРГ) за исследование методом спектроскопии электроспрея, к.х.н. В. К. Ключкову (Институт сцинтилляционных материалов НТК «Институт монокристаллов», Харьков) за предоставление возможности измерения методом динамического рассеяния света на приборе ZetaPALS.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты работы докладывались на научных конференциях: V Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, республика Коми, 2015), VII Электрохимическом съезде «УЭС-2015» (г. Харьков, 2015), VIII Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов «Хімічні Каразінські читання–2016 (ХКЧ–2016)» (г. Харьков, 2016), 7-й международной конференции “Physics of liquid matter: modern problems (PLMMP–2016)” (г. Киев, 2016), и II Всеукраинской научно-практической конференции «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (г. Киев, 2016).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, из них 5 в журналах, которые регистрируются в международной базе Scopus («Journal of Molecular Liquids», «Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects» – 2 статьи, «Physical Chemistry Chemical Physics», «Langmuir») та у «Віснику ХНУ ім. В. Н. Каразіна» – 1 статья, а также тезисы 5 докладов на международных и всеукраинских конференциях.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, семи разделов, выводов, списка использованных литературных источников (189 наименований), списка работ автора по теме диссертации и трех приложений, содержит 47 рисунков и 14 таблиц. Общий объем диссертации составляет 160 с.

РАЗДЕЛ 1

ФУЛЛЕРЕНЫ В РАСТВОРАХ: ОТ МОЛЕКУЛ ДО НАНОАГРЕГАТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Общая характеристика растворов фуллеренов

Сегодня фуллерены принадлежат к соединениям, широко используемым на практике, в том числе в различных областях нанотехнологии, и интенсивно изучаются как теоретически, так и экспериментально [1-7].

Молекула так называемого бакминстерфуллерена C_{60} , или просто фуллерена, названная в честь архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, который строил здания в сферической форме, напоминает футбольный мяч, поверхность которого состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников (рис. 1.1). Хорошо известны и молекулы C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} и т.д.

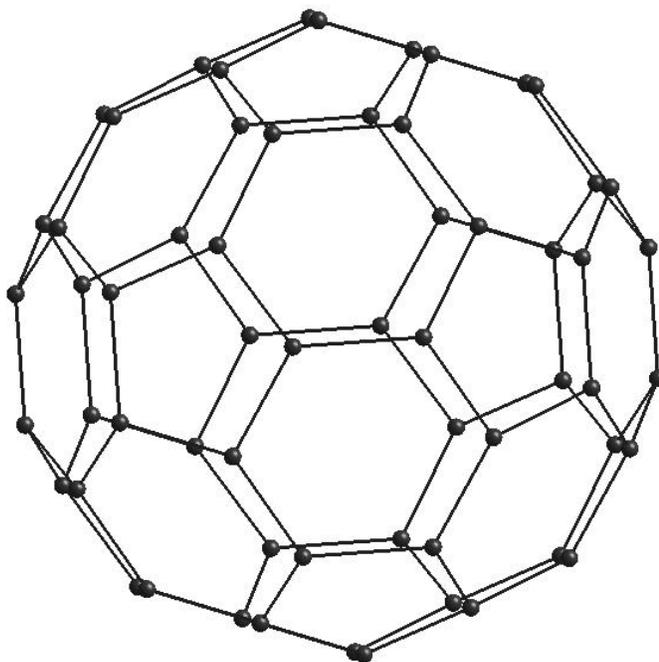


Рисунок 1.1 Иллюстрация молекулы фуллерена C_{60}

Своеобразное строение молекул фуллеренов обуславливает их высокие электроноакцепторные свойства. Ван-дер-ваальсовский диаметр с учетом π -электронного облака для C_{60} составляет 1.0 нм, сродство к электрону в газовой фазе – $256 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а поляризуемость – $83 \times 10^{-30} \text{ м}^3$ на одну молекулу C_{60} [8].

Благодаря этим и некоторым другим свойствам фуллерены C_{60} и их производные нашли широкое применение: в качестве основы для производства аккумуляторных батарей; в качестве материала для полупроводниковой техники (традиционные приложения в электронике: диод, транзистор, фотоэлемент и т.п.), где фуллерены обладают преимуществом по сравнению с традиционным кремнием вследствие малого времени фотоотклика; в качестве добавки для получения искусственных алмазов методом высокого давления с большим выходом; в качестве добавок в шины для автомобилей и в другие материалы (такие, как, например, покрытие шаров для боулинга), для повышения прочности, износо- и термостойкости; микродобавка фуллереновой сажи в бетонные смеси и пломбирующие составы повышает марку материала; в косметике и т.д. [9-13].

Фуллерены также применяются в аналитической химии [14], в биохимии и медицине в виде водных растворов, поскольку они являются эффективными антиоксидантами [10]. Однако до сих пор остается открытым вопрос об их токсичности.

Так как фуллерены не настолько химически инертны, как графит и алмаз, и их применение и химическая модификация связаны с использованием растворов, то возникает необходимость в более детальном изучении последних. Да и с точки зрения интересов фундаментальной науки о растворах необходимо возможно более полное понимание свойств этих необычных молекул в жидких средах.

Одной из характерных черт фуллеренов является их способность образовывать агрегаты в растворах [9, 15-20]. В малополярных ароматических растворителях фуллерены хорошо сольватированы и относительно неплохо растворимы [9, 21]. Молекулярная растворимость C_{60} в воде крайне мала. По

усредненным оценкам, данная величина находится в диапазоне от 2×10^{-24} до 1.1×10^{-11} М (тут и далее $1 \text{ М} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) [12, 21, 22]. В то же время, в воде фуллерены сравнительно легко образуют гидрозоли и суспензии [5, 18, 23-37].

В высокополярных органических растворителях молекулярная растворимость фуллеренов слишком низка [9, 21], но в этом случае они также склонны образовывать коллоидные растворы [9, 11, 16-20, 38-41].

Значения растворимости (по-видимому, главным образом молекулярной, а не коллоидной) фуллерена C_{60} в некоторых растворителях приведены в таблице 1.1. Данные для C_{70} носят похожий характер [9].

Равновесие насыщения достигается очень медленно [42-45]; этот процесс может длиться, по оценкам разных авторов, от нескольких часов до нескольких дней. В некоторых работах предложены количественные характеристики агрегации кластеров в процессе растворения C_{60} в CS_2 , с использованием модели нуклеации [46-48].

Была отмечена отчетливая зависимость растворимости фуллерена C_{60} от параметра Гильдебранда, δ_H , растворителя [49, 50]. Однако согласование дескрипторов для ряда растворителей со значениями растворимости является сложной задачей.

Корреляция растворимости с параметром Гильдебранда, величина которого варьировалась в пределах $18.5\text{--}20 \text{ МПа}^{0.5}$, была выявлена многими авторами для нескольких десятков растворителей [45, 49-53]. В то же время, Сивараман с соавторами проиллюстрировали зависимость логарифма растворимости фуллеренов в шкале мольных долей, $\log x_2$, для C_{60} и C_{70} от поляризационного параметра $(n^2-1)/(n^2+2)$, но для ограниченного списка (15–17) растворителей [51].

Таблица 1.1

Растворимость фуллерена C₆₀ в органических растворителях при атмосферном давлении и 25 °С [9]

Растворитель	Растворимость, М
Метанол, ацетонитрил	$(5 - 6) \times 10^{-8}$
Этанол	1.4×10^{-6}
<i>n</i> -Гексан	6×10^{-5}
<i>n</i> -Октан	3.5×10^{-5}
CCl ₄	4×10^{-4}
Пиридин	4×10^{-4}
<i>N</i> -Метилпирролидин-2-он	1.2×10^{-3}
Бензол	2×10^{-3}
Толуол	4×10^{-3}
Хлорбензол	9.7×10^{-3}
CS ₂ , хинолин	0.01
Тетралин	0.02
1,2-Дихлорбензол, 1-метилнафталин	0.04 – 0.05
Пирролидин	0.065
Пиперидин	0.074

Применение мультипараметрического подхода основано на принципе линейности свободной энергии, что позволило представить функцию $\log x_2$ для 55 растворителей от молярной рефракции, параметра Камле-Тафта, Димрота-Райхардта и дипольного момента [53].

В следующей работе Маркуса и соавторов [54] была опубликована зависимость для 95 растворителей с коэффициентом корреляции 0.996 (ур. 1.1).

$$\log x_2 = -0.1298E_T(30) + 0.2264\mathfrak{R} - 0.0592V_m + 0.729\beta, \quad (1.1)$$

где $E_T(30)$ – параметр полярности Райхардта в ккал/моль, \mathfrak{R} – молярная рефракция в $\text{см}^3/\text{моль}$, V_m – молярный объем, β – безразмерный параметр основности (параметр Камле–Тафта).

Однако в 18 случаях данная корреляция не наблюдалась вследствие неопределенности растворимости или оценок параметров, или особенности взаимодействия растворителей с C_{60} . Подобные уравнения были опубликованы и Макитрой с соавторами для 81 растворителя [55].

Здесь следует отметить работу Пушкаревой и Холина [56], в которой с применением искусственных нейронных сетей 76 растворителей были разделены на девять групп на основании значений девяти параметров (дескрипторов). При этом такое распределение растворителей по группам согласуется со значениями растворимости фуллерена C_{60} в этих растворителях.

Многие способы приготовления гидрозолей фуллеренов основаны на переносе этих молекул из органических растворителей в воду, при этом присутствие агрегатов в органической фазе может повлиять на режим образования дисперсий в воде [23]. Даже при непосредственном переводе фуллеренов C_{60} из твердой фазы в воду [29, 57] следует помнить о том, что

коммерческие препараты получают обычно экстракцией толуолом из сажи, с последующим удалением растворителя.

Вполне вероятно, что предыстория твердых препаратов [58-61] может оказывать влияние на характер продуктов их диспергирования в воде [24, 29, 57, 62].

Электронные спектры C_{60} в *n*-гексане, трихлорметане и 1,2-дихлорэтане характеризуются максимумом поглощения при 334 нм и значением коэффициента молярного поглощения $(52 \pm 5) \times 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹; в циклогексане, бензоле и толуоле соответствующие значения при этой же длине волны составляют $(65 \pm 5) \times 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ [63]. Имеется детальный анализ спектров C_{60} в различных растворителях [64].

1.2 Поведение фуллеренов в «хороших» растворителях

Состояние фуллеренов, молекулярное или коллоидное, в так называемых хороших растворителях, таких, как CS_2 , толуол, бензол, и т.д., является и до сих пор предметом дискуссий [9, 15, 17, 18, 43, 44, 65-67]. Об этом говорят выводы, сделанные тремя исследовательскими группами. В 1998 Безмельницын, Елецкий и Окунь постулировали «кластерную структуру» фуллеренов [12]. В 2008 Семенов, Чарыков и Арапов предположили, что малые ассоциаты, образующиеся из нескольких молекул фуллеренов, имеют «несомненно равновесную природу» [68]. Однако в 2010 году Авдеев, Аксенов и Тропин указали, что при равновесном растворении в «хороших» растворителях образуются только молекулярные растворы, а кластерный рост в низкополярных растворителях соответствует переходу к слабому пересыщению, вследствие внешних воздействий при растворении [18]. Эта теория представляется наиболее вероятной, поскольку фуллерены, как и другие малорастворимые соединения, склонны образовывать пересыщенные растворы [43, 45, 68].

Фрактальные структуры C_{60} наблюдались, к примеру, в толуоле [69]. Как уже отмечалось, некоторые авторы считают, что в таких случаях агрегаты возникают лишь в результате обработки ультразвуком [18]. Агрегаты в таких растворителях если вообще и образуются, являются неустойчивыми и разрушаются механическим встряхиванием [15], а их возникновение может быть частично обусловлено взаимодействием с кислородом [15, 65, 70].

В результате термодинамического исследования растворения и сольватации C_{60} и C_{70} в «хороших» растворителях было установлено, что изменение энтропии, ΔS , для обоих процессов имеет отрицательный знак [58, 71-73]. Исходя из данных структурно-чувствительных методов [74, 75] и учитывая знак ΔS , можно заключить, что сольватация фуллеренов имеет сольвофобный характер.

Учитывая сильные дисперсионные взаимодействия между фуллеренами и «хорошими» растворителями, можно ожидать, что при агрегации молекул фуллеренов они сохраняют свои сольватные оболочки. Даже молекулярный раствор можно рассматривать как своеобразную периодическую коллоидную структуру, в которой частицы взаимодействуют через слои молекул растворителя [9]. В пользу такого предположения говорят недавние рентгеноструктурные исследования жидкости [9, 69, 74]. Вероятно, поэтому, возможная агрегация молекул в хороших растворителях практически не проявляется в спектрах поглощения.

Цвет растворов C_{60} зависит от природы растворителя и, в некоторых случаях, от концентрации. Так, например, насыщенные растворы в бензоле и толуоле фиолетовые, в 1,2-дихлорбензоле – темно пурпурные, в 1-метилнафталине – коричневатозеленые и т.д. [76].

Видимые спектры C_{60} и C_{70} в бензоле, толуоле, хлорбензоле и 1,2-дихлорбензоле [20, 43, 77, 78] подчиняются закону Бугера–Ламберта–Бера.

Особый случай представляет собой поведение фуллеренов в азотсодержащих растворителях. Помимо органических растворителей,

представляет интерес жидкий аммиак, содержащий щелочные металлы, как среда для C_{60} [79-81]. В таких системах наличие сольватированных электронов способствует появлению различных анионных форм фуллеренов. По данным теоретических расчетов [80, 81] выявлена толстая сольватная оболочка частиц фуллеренов и специфическая ассоциация иона K^+ со всеми углеродными анионами.

Растворимость C_{60} в *N*-метилпирролидин-2-оне довольно большая (табл. 1.1) [49], несмотря на высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_r = 32.2$), при этом на спектрах поглощения исчезает тонкая структура в видимой области и по данным времяразрешенной флуоресцентной анизотропии [39] образуются небольшие агрегаты с $d = 2.3$ и 3.9 нм для C_{60} и C_{70} , соответственно.

1.3 Способы получения гидрозолей фуллеренов и их свойства

Основные способы получения гидрозолей можно представить в виде трех групп: физическая конденсация (замена растворителя, экстракция), химическая конденсация и диспергационный способ. Рассмотрим их более подробно.

Последовательное разбавление насыщенного бензольного раствора C_{60} тетрагидрофураном, ацетоном, и, наконец, водой описано в работе Скривенса, Тура и др. в 1994 году [82]. Позднее, в 2001 году, Дегучи с соавторами предложили получать гидрозоль C_{60} и C_{70} путем добавления воды к насыщенному раствору фуллерена в тетрагидрофуране с последующим пропусканием азота и испарением органического растворителя [83]. Во многих работах использовался именно этот метод [30, 84-87]. Таким образом можно получать водные дисперсии не только C_{60} , но и C_{70} и C_{84} [86]. Впоследствии метод Скривенса [82] был модифицирован путем растворения бензольного раствора в органических растворителях и далее в воде вместо толуольного [23, 37], а затем и раствора в этаноле [88, 89].

Другим способом предложили получать гидрозоль фуллерена Косевич и Андриевский в 1995 году [90]. Этот метод заключался в переносе C_{60} или C_{70} из толуола в воду при обработке ультразвуком. Крупные частицы затем отделяли путем фильтрования с размером пор 220 нм. В дальнейшем этот метод использовали Элимелех и другие авторы [24, 25, 30, 37, 84, 85, 91].

В качестве альтернативы был предложен метод переноса фуллерена в воду путем испарения толуольного слоя на поверхности воды [92]. В принципе, это все тот же метод замены растворителя.

Прямой диспергационный метод получения гидрозоля фуллерена стали использовать только с 2004 года [93]. Особенностью данного метода является то, что в результате получают достаточно крупные агрегаты, так как проявляется специфичность строения самого твердого фуллерена, который сохраняет пустоты после удаления органических растворителей [62]. Здесь также играет роль изотропное вращение и сферическая форма молекул C_{60} [29].

Диспергационный метод или перемешивание твердого C_{60} с водой можно проводить при разных режимах, например, при 313 К в течение 2–4 недель [94], в течение 5 месяцев [95] или даже 1075 дней [96]. Иногда вместо механического перемешивания используют ультразвук [97].

Другое направление данного метода было развито Дегучи с соавторами [29]: твердый препарат в течение нескольких минут растирают в агатовой ступке («античный способ приготовления») и переносят в воду с обработкой ультразвуком. Из-за особенности строения фуллеренов и структуры кристаллической решетки таким способом удастся получить наноразмерные агрегаты, что нетипично для изготовления коллоидных частиц. В некоторых случаях для растирания использовали стеклянную ступку [95].

В то же время, Викесланд и др. предложили способ приготовления гидрозолей фуллеренов путем их растирания в присутствии солей карбоксикислот, и в частности, цитратов [31].

Метод химической конденсации, предложенный Вэйи и др. [98], заключается в окислении анион-радикала (ур. (1.2)):



Для получения моноаниона проводят электрохимическое восстановление с помощью Al-Ni сплава в тетрагидрофуране. После этого добавляют по каплям раствор к дистиллированной воде для окисления моноаниона. Полученные таким образом частицы имеют некристаллическую природу, в отличие от большинства других методов.

В зависимости от способа получения гидрозолей размеры и структура частиц дисперсной фазы все же различаются, но коллоидно-химические свойства водных дисперсий в целом имеют много общего. Все эти факторы играют роль при использовании гидрозолей фуллеренов в медицинских и экологических исследованиях.

Важно также отметить, что полученные одним и тем же способом дисперсии могут различаться. Так, например, дисперсии, полученные методом химической конденсации по методу Вэйи и соавторов, и использованные в биологических исследованиях [99], имеют средний размер частиц 10–20 нм, в то время как в другой работе [100] две разновидности того же метода дали частицы с размерами 150 и 500 нм.

Цвет водных дисперсий фуллеренов в зависимости от концентрации может быть желтым [62, 83, 88, 101], горчичным [82], янтарным [23, 88] или коричневым [100].

По данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии [29, 73, 98] и динамического рассеяния света (ДРС) [23-25, 31, 37, 84, 88, 95, 96, 102] системы полидисперсны, а данные о размерах частиц, полученные методом ДРС и

ПЭМ, совпадают. Лион с соавторами [94] наблюдали частицы размером 10–25 нм, но фракция более мелких частиц также может присутствовать. Это подтверждается данными ПЭМ других авторов [88].

Как правило, дисперсная фаза имеет кристаллическую природу [23, 25, 29, 62, 83, 84, 88], за исключением частиц, полученных окислением (ур. (1.2)) [98].

Вероятный недостаток метода ПЭМ заключается в изменении дисперсной фазы в результате испарения растворителя [91, 96]. Однако, для гидрозолей, полученных методом перенесения в воду из тетрагидрофурана, результаты ПЭМ высушенных и вымороженных образцов указывают на идентичную морфологию многогранных частиц [62].

Следует отметить, что размер частиц для гидрозолей, полученных методом замены растворителя из толуольного раствора, сильно зависит от исходной концентрации C_{60} в толуоле, а также от добавок солей [23, 37].

Электрокинетический потенциал частиц фуллеренов в воде всегда отрицательный, в большинстве работ значение варьирует от -30 до -50 мВ, в зависимости от метода приготовления [88, 95]. При большей ионной силе и меньшем рН значение ζ становится менее отрицательным. Однако природа отрицательного заряда является предметом дискуссий [25, 29, 31, 37, 62, 83, 95, 96, 101, 102].

Согласно универсальному правилу Коэна [101], ориентация диполей воды на границе раздела фаз такова, что неполярная дисперсная фаза заряжена отрицательно. Для C_{60} в работе Руоффа с соавторами [49] приведено значение диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = 3.61$. Но ориентация диполей сама по себе недостаточна для возникновения электрокинетического потенциала.

Отрицательный заряд частиц может возникать и в результате донорно-акцепторных взаимодействий кислородных атомов воды с π -электронной системой фуллерена C_{60} [29, 37, 83, 102]. Такие взаимодействия молекулы C_{60} с

гидратированной оболочкой подтверждаются как молекулярно-динамическим моделированием, так и квантово-химическими расчетами [103-106].

В подтверждение концепции адсорбции гидроксильных ионов было отмечено [9, 73, 107], что рН водной фазы становится ниже 6 в гидрозолях фуллеренов, таким образом, отрицательный заряд частиц имеет щелочную природу.

Наиболее действенным приемом выяснения устойчивости и природы дисперсных систем является определение порогов быстрой коагуляции, ПБК, электролитами. Первая работа, посвященная порогам коагуляции фуллеренов электролитами, была опубликована Мчедловым-Петросяном с соавторами в 1997 году [101]. К данному моменту этот вопрос исследован достаточно подробно в ряде работ [9, 23-34, 36, 37, 108-114].

Наиболее веским основанием для того, чтобы утверждать, что гидрозоли C_{60} гидрофобны, является характер их коагуляции электролитами, выполнение правила Шульце–Гарди и теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).

Некоторые типичные результаты определения ПБК при одинаковых условиях [13, 73, 101] представлены в таблице 1.2. Из сравнения значений ПБК с концентрациями электролитов в жидких биологических объектах следует, что введение золя фуллерена в биологические системы способствует его коагуляции.

Такие сравнительно низкие значения ПБК характерны для гидрофобных зольей [115, 116]. При этом выполняется классическое правило Шульце–Гарди: ПБК(однозарядными ионами): ПБК(многозарядными ионами) соотносятся как 1 : 20 : 1500 для зарядов катионов 1 : 2 : 3, соответственно. Вдобавок к этому следует отметить, что тем самым отрицательный заряд частиц гидрозолей также подтверждается.

Значительное снижение ПБК для трехзарядных катионов можно объяснить, принимая во внимание специфическую адсорбцию [116, 117]. Незначительное отклонение от соотношения 1 : 64 : 729 может возникать из-за электромагнитного

запаздывания или коагуляции в дальнем минимуме в соответствии с первоначальной теорией Дерягина–Ландау [115-118].

Для оценки энергии взаимодействия и построения диаграмм Гамакера следует учитывать две составляющие расклинивающего давления, например, согласно следующему уравнению:

$$U = U_{el} + U_{attr} = 2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0r\psi^2 \ln(1+e^{-\kappa h}) - \frac{A_{\text{FWF}}^*r}{12h(1+3.54\pi h\lambda^{-1})}. \quad (1.3)$$

Здесь $\varepsilon_r = 78.4$ – относительная диэлектрическая проницаемость воды при $T = 298.15$ К,

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф/м},$$

κ – обратная дебаевская длина,

λ – длина волны, характеризующая электромагнитное запаздывание (приравнивают 100 нм),

h – расстояние между частицами,

r – радиус частиц,

Ψ – поверхностный электрический потенциал.

Для оценки сложной константы Гамакера, A_{FWF}^* , необходимо располагать значением A_{FF} для взаимодействия фуллерен–фуллерен в вакууме.

Значения порогов быстрой коагуляции гидрозоля C_{60} [101, 107, 119] ¹

Электролит	z ²	ПБК, мМ, \pm (5–15%)	ПБК(NaCl): ПБК(соли)
NaCl	1	85 ³	1
$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	1	85	1
NH ₄ Cl	1	80	1.06
KI	1	80	1.06
KOH	1	27.5	3.1
HCl	1	0.88	97
HClO ₄	1	0.55	155
CaCl ₂	2	4.1	21
$\frac{1}{2}$ Fe ₂ (SO ₄) ₃	3	0.05	1.7×10^3
La(NO ₃) ₃	3	0.056	1.5×10^3
Th(NO ₃) ₄	4	0.027 ^{4,5}	3.1×10^3
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ N(C ₂ H ₅) ₃ HSO ₄	1	1.8	47
N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ HSO ₄	1	0.8	106
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	1	0.032	2.6×10^3
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	1	0.0052 ⁶	1.6×10^4

¹ Концентрация фуллерена: $(0.98-1.10) \times 10^{-4}$ М (для предварительно не отфильтрованного золя значения порогов коагуляции в 1.5–1.7 раз ниже);

² заряд катиона;

³ в присутствии 6.4×10^{-4} М додецилсульфата натрия ПБК = 0.322 М;

⁴ 0.003 М HNO₃;

⁵ сравнительно небольшое различие значений ПБК для $z = 3$ и 4 может быть объяснено ассоциацией катиона тория (IV) с одним ионом нитрата;

⁶ концентрация фуллерена: 1.95×10^{-4} М.

Для оценки сложной константы Гамакера, A_{FWF}^* , необходимо располагать значением A_{FF} для взаимодействия фуллерен–фуллерен в вакууме.

Существуют две противоположные оценки константы Гамакера для взаимодействий фуллерен-фуллерен в вакууме: $A_{\text{FF}} = (6.5, 7.5 \text{ или } 8.5) \times 10^{-20}$ Дж [9, 24, 25, 27] и 50×10^{-20} Дж [23, 37]. Первая оценка получена из значений ПБК гидрозоля, в то время как вторая – из данных об углеродных нанотрубках. Подход ДЛФО в классической интерпретации учитывает электростатическое отталкивание и молекулярное притяжение (ур. (1.3)). Последнее выражается через комбинацию констант Гамакера растворителя и коллоидно-растворенного вещества. Как было указано ранее [9], значения $A_{\text{FF}} = 50 \times 10^{-20}$ Дж может быть принято, если существует какой-либо стабилизирующий фактор, который препятствует притяжению и коагуляции, как, например, гидратация фуллерена C_{60} .

В связи с этим является целесообразным сопоставление гидрозолей C_{60} с органосолями в растворителях, которые не являются донорами водородных связей (НДВС).

1.4 Наноразмерные агрегаты фуллеренов в полярных растворителях

В полярных, то есть «плохих», органических растворителях возникновение коллоидных растворов к настоящему времени безусловно доказано [9, 11, 16, 18-20, 38-41]. Типичными примерами являются агрегаты в смеси *N*-метилпирролидин-2-она с ацетонитрилом [3], в смесях толуола или бензола с ацетонитрилом [16, 19, 43], в *N*-метилпирролидин-2-оне [18, 39] и других растворителях [20], в ДМСО [11], в ацетонитриле, ацетоне, этаноле, метаноле и других полярных растворителях [38, 41, 57].

Основным методом приготовления этих систем является физическая конденсация (замена растворителя).

Так, в 2001 году Аларговой с соавторами был предложен способ приготовления из толуольного раствора устойчивых дисперсий фуллеренов C_{60} и

C_{70} в полярных растворителях, таких как ацетонитрил, ацетон или этанол [38]. При этом дисперсная фаза образуется вследствие кристаллизации, что подтверждается методом электронной микроскопии. Размер частиц, в зависимости от концентрации, варьирует в пределах 150-490 нм по данным динамического рассеяния света. Электрокинетический потенциал частиц фуллерена в ацетонитриле отрицательный и составляет от -32 до -38 мВ [38].

Был также предложен другой способ приготовления дисперсии: после растирания твердого фуллерена в агатовой ступке с последующим внесением в ацетон, ацетонитрил, спирты, раствор обрабатывали ультразвуком [57]. Такой диспергационный метод получения фуллеренов C_{60} , основанный на разрушении связей между первичными агрегатами, позволяет получать более концентрированные коллоидные растворы.

Описаны также получение и свойства коллоидного раствора C_{60} в метаноле [120]. По сравнению с толуольным раствором, где авторы обнаружили частицы размером 32 нм, в метаноле, по результатам динамического рассеяния света, проявляются уже более крупные частицы: 106 и 342 нм [120]. При этом возрастает коэффициент полидисперсности. В нескольких работах было упомянуто, что агрегаты C_{60} наблюдаются только в том случае, если концентрация превышает некоторую заданную величину [12, 18]. А в очень разбавленных растворах фуллеренов C_{70} ($c \leq 7 \times 10^{-7}$ М) в смесях толуола с ацетонитрилом не наблюдалось образование агрегатов даже при 70 %-ном содержании ацетонитрила [77].

Нат, Сапре и соавторы указывают на то, что агрегация проявляется в спектрах поглощения только в растворителях с $\epsilon_r \geq 13$ [20], тогда как для C_{70} критическая величина диэлектрической проницаемости заметно выше $\approx 27-31$ [78]. Вероятной причиной такого различия является более выраженное взаимодействие молекул C_{70} с ароматическим растворителем, по сравнению с C_{60} [71, 78].

В смесях «хороших» и полярных растворителей переменного состава наблюдается переход от молекулярных растворов к коллоидным. Так, электронные спектры поглощения фуллерена C_{70} в толуоле резко изменяются в присутствии свыше 60 объемных процентов ацетонитрила вследствие

образования кластеров из молекул C_{70} [77]. Результаты подтверждены спектрами флуоресценции, а измерения рассеяния света показали, что размер агрегатов составляет от 6 до 10^3 нм [19]. Агрегация C_{70} наблюдалась также в ксилоле и CCl_4 с добавками ацетонитрила [121].

В ароматическом растворителе бензонитриле, который является полярным с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 25.2$, растворимость фуллерена C_{60} равна 6×10^{-4} М. Бензонитрил является аналогом смесей бензола или толуола с ацетонитрилом. В данном случае при концентрациях фуллерена больше 1×10^{-4} М наблюдается агрегация, средний размер частиц при этом составляет 250 нм. Этот процесс можно представить в виде уравнения (1.4) [122]:



Хотя стабильность и коагуляция водных коллоидных растворов C_{60} электролитами изучена очень подробно (см. раздел 1.3), соответствующие исследования для органонолей отсутствуют. Несмотря на многочисленные публикации, посвященные приготовлению органонолей, изучению размеров их частиц и других свойств, закономерности коагуляции электролитами и происхождение отрицательного заряда агрегатов остаются непонятными. Поэтому данная диссертационная работа посвящена изучению органонолей C_{60} в полярных растворителях.

В то время как в воде наиболее вероятной причиной возникновения отрицательного заряда коллоидных частиц фуллеренов является адсорбция ионов NO^- , которая может быть усилена явлением так называемого локализованного гидролиза [9, 119], для случая ацетонитрила трудно представить аналогичное влияние ионов лиата, CH_2CN^- , поскольку ионное произведение составляет приблизительно 10^{-30} [123]. В таком случае можно предположить диспропорционирование C_{60} , которое приводит к возникновению анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$ [65], или к переносу электрона с растворителя [38], но механизм этих процессов требует выяснения.

1.5 Выбор систем для исследования и последовательность опытов

Как следует из обзора литературы, в настоящее время отсутствуют какие-либо данные о стабильности C_{60} по отношению к электролитам в полярных растворителях и тем более об особенностях коагуляции.

На основании рассмотренных выше данных в качестве сред для исследования органоэполей фуллерена C_{60} нами были использованы главным образом два полярных растворителя: типичный НДВС-растворитель ацетонитрил и донор водородной связи метанол. Значения их относительных диэлектрических проницаемостей при 25°C близки: 35.9 и 32.66 соответственно, а сольватационные свойства во многом диаметрально противоположны.

Кроме того, нами исследовано поведение фуллерена в смесях полярных растворителей с «хорошими», поскольку известно, что и в этом случае при достаточном содержании полярного компонента фуллерены образуют коллоидные растворы. Отдельные исследования были проведены и в чистых ароматических растворителях, в частности, с целью уточнения значений молярных коэффициентов поглощения. Эпизодически исследовались также дисперсии фуллерена в других смешанных растворителях, содержащих диметилсульфоксид (ДМСО), дихлорметан и др.

Первой стадией работы было исследование особенностей образования нанодисперсных систем фуллерена как путем внесения концентрированных растворов в толуоле или бензоле в полярные растворители, так и методом диспергирования. Затем исследовались свойства полученных безэлектролитных растворов: размер частиц, полидисперсность, электрокинетические свойства, электронные спектры поглощения.

Далее изучалось взаимодействие органоэполей с электролитами различных типов. Поскольку заряд коллоидных частиц был первоначально существенно отрицательным, исследовалось главным образом влияние разнообразных катионов, причем в качестве электролитов удобно было использовать перхлораты, поскольку они хорошо растворимы в полярных органических растворителях.

РАЗДЕЛ 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и аппараты

2.1.1 Реактивы и посуда

Исходные препараты фуллерена C₆₀ фирмы Acros Organics (99.9 %) и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола фирмы Merck со степенью чистоты ≥ 99 % использовали без дополнительной очистки.

Растворители толуол, ацетонитрил, бензол, метанол, ацетон, ДМСО, CH₂Cl₂ очищали и дегидратировали по стандартным методикам. Содержание воды не превышало 0.01 масс. % (определение по методу Фишера). Перхлораты натрия, кальция, бария, лантана, тетра-*n*-бутиламмония, *N*-цетилпиридиния и цетилтриметиламмония, нитрат лантана, ацетат лантана синтезировали и очищали перекристаллизацией с последующей осушкой и хранили под защитой от влаги. Хлорную кислоту HClO₄ готовили многократным разбавлением ацетонитрилом водного раствора. Все реактивы были квалификации х.ч. и ос. ч.

Трифлатная кислота CF₃SO₃H была любезно предоставлена профессором Ю. Л. Ягупольским (Институт органической химии, НАН Украины). Криптант [2.2.2], или Kryptofix 222 (для синтеза) фирмы Merck, и дициклогексил-18-краун-6, *цис-анти-цис*, или изомер Б (99.0 %), предоставленный Институтом физической химии, Российской Академии Наук, использовали также без дополнительной очистки.

Для приготовления рабочих растворов использовали мерные колбы вместимостью 5, 10, 25, 50 и 100 мл, пипетки с делениями вместимостью 0.1, 0.2, 1, 2 и 5 мл, микропипетки 2–20 мкл, 20–200 мкл и 100–1000 мкл.

2.1.2 Приборы

Спектры поглощения получали с помощью спектрофотометров Hitachi U 2001 и СФ–46 против соответствующего растворителя или холостого раствора, содержащего все компоненты за исключением самого фуллерена. Использовали кварцевые кюветы с длиной поглощающего слоя 0.1, 1.0 и 5.0 см. Поглощение было, как правило, в пределах от 0.1 до 1.3. Неопределенность измерения поглощения составляла на приборе Hitachi U-2000 ± 0.001 . Измерения поглощения проводили в диапазоне длин волн 200-1100 нм при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$, а в некоторых случаях при комнатной температуре.

Распределение частиц по размерам и зета-потенциал (ζ) растворов фуллеренов определены методом динамического рассеяния света в лаборатории Национального университета пищевых технологий, Киев, Украина, на приборе Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments (Великобритания), и в лаборатории ГНУ НТК НАН Украины «Институт монокристаллов», Харьков, Украина, на приборе Brookhaven ZetaPALS (США). Все эти измерения проводили при 25°C .

Величины электрокинетического потенциала вычислялись на основе данных о подвижности, полученных на приборе Zetasizer Nano ZS. Для каждой системы измерения ζ -потенциала проводились не менее пяти раз с 12–42 пробегамии при различных напряжениях (30–100 В). Неопределенность измерения зета-потенциала находилась в пределах 4–6%, а размера частиц – 10–15%. Для измерения зета-потенциала использовали погружные электроды.

Все измерения размеров частиц проводились при 25°C под углом рассеяния 173° на приборе Zetasizer Nano ZS, и под углом рассеяния 90° на ZetaPALS. В случае измерения ζ на приборе ZetaPALS угол рассеяния составлял 15° .

Распределение по размерам частиц также определяли с помощью статического светорассеяния (СПС) с использованием дифракционного лазерного

анализатора SALD-7100 Shimadzu в лаборатории Фармстандарт-Биолек, Харьков, Украина, Е. А. Коростелевой.

Измерения спектров электроспрея были сделаны А. С. Зозулей на приборе micrOTOF II Bruker в Университете г. Эрланген, ФРГ.

Спектры флуоресценции измеряли на приборе Hitachi 850 fluorescence spectrophotometer.

Электронно-микроскопические исследования проведены кандидатом физ.-мат. наук, доцентом А. П. Крышталем на физико-техническом факультете ХНУ с помощью прибора Селми ПЭМ-125К. В высоковакуумной установке ВУП-5М углеродную пленку толщиной 10-20 нм конденсировали из вольтовой дуги на свежий скол монокристаллов КСl при рабочем давлении остаточных газов 10^{-5} Па. После промывания дистиллированной водой с последующей осушкой углеродные пленки помещали на медные электронно-микроскопические сеточки. Аликвоту изучаемого раствора капали на пленку и изучали после высушивания. Изображения регистрировали с помощью цифровой фотокамеры.

2.2 Методика проведения экспериментов

2.2.1 Приготовление растворов фуллеренов

Как правило, после выдержки твердого фуллерена, взятого с избытком, в бензоле или толуоле в течение двух недель раствор фильтровали через фильтры PTFE с размером пор 0.45 мкм. Концентрации исходных растворов в бензоле и толуоле были установлены с помощью молярных коэффициентов поглощения 64.3×10^3 (моль/л) $^{-1}$ см $^{-1}$ при 335 нм и 58.43×10^3 (моль/л) $^{-1}$ см $^{-1}$ при 336 нм, соответственно. Некоторые опыты были проведены с использованием 6.00×10^{-4} М раствора C₆₀, приготовленного растворением навески твердого фуллерена в ароматическом растворителе, или более концентрированного, но ненасыщенного раствора в этих же растворителях.

Аликвоты исходных растворов добавляли к ацетонитрилу или к другим полярным растворителям при комнатной температуре, а все измерения проводили при 25 °С. Рабочие концентрации C_{60} в ацетонитриле были около 4×10^{-6} М. При высоких концентрациях органозоли менее стабильны.

С другой стороны, в смеси бензола с ацетонитрилом использовали высокие концентрации, поскольку электрическое сопротивление растворов было достаточно высоким. В этом случае 8×10^{-5} М раствор C_{60} в бензоле смешивали с ацетонитрилом (1:1 по объему), либо исходный концентрированный раствор в бензоле вносили в соответствующую смесь $C_6H_6-CH_3CN$.

2.2.2 Определение порогов коагуляции

Исходный раствор C_{60} в ароматическом растворителе разбавляли в 100 раз раствором соли в ацетонитриле, либо или сначала разбавляли C_{60} ацетонитрилом в 50 раз и после этого смешивали с соответствующим ацетонитрильным раствором электролита. Использование как двух способов смешивания растворов, так и другой рабочей концентрации C_{60} , 2.0×10^{-5} М, привело к практически тем же результатам.

Использовали две процедуры определения порогов быстрой коагуляции (ПБК). Первая заключалась в спектрофотометрическом исследовании зависимости поглощения растворов фуллеренов с соответствующим электролитом при 333 нм во времени. Индукционный период принимали равным 20 минутам, в связи с очень малой концентрацией органозоля.

По второй методике исследовали зависимость эффективного размера частиц во времени методом динамического рассеяния света. Затем строили зависимости от концентрации электролита параметра эффективности взаимодействия частиц (обратный параметр Фукса), W^{-1} , при этом первую точку на плато приравнивали ПБК.

РАЗДЕЛ 3

ПОЛУЧЕНИЕ КОНДЕНСАЦИОННЫМ МЕТОДОМ ОРГАНОЗОЛЕЙ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ И ИХ ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

3.1 Поведение фуллерена C₆₀ в «хороших» растворителях

3.1.1 Коэффициенты молярного поглощения и растворимость фуллерена в ароматических растворителях

Рабочие растворы фуллерена C₆₀ готовили разбавлением насыщенных растворов, либо растворов с концентрацией в 3–10 раз ниже предела растворимости, равного $\approx 4 \times 10^{-3}$ М [9].

Для определения коэффициентов молярного поглощения C₆₀ в толуоле и в бензоле (табл. 3.1) готовили растворы по точно рассчитанной навеске фуллерена в этих растворителях. Спустя 3 дня измеряли спектры поглощения против холостого раствора. Пример спектра поглощения в толуоле представлен на рисунке 3.1. Для УФ и видимой части спектра использовали разные концентрации растворенного вещества, чтобы избежать слишком высоких или слишком низких значений поглощения A . Концентрации растворов, приготовленные весовым методом, пересчитали в молярную шкалу с использованием плотности толуола: 6.00×10^{-4} , 6.00×10^{-5} и 6.00×10^{-6} М. При этом не наблюдали отклонений от закона Бугера–Ламберта–Бера.

Данные, представленные в таблице 3.1, подобны ранее опубликованным [124]. Однако, в работе [124] значения λ_{\max} и E несколько ниже, чем в наших обоих растворителях. Представленные в публикации [125] спектры относятся к очень концентрированным растворам фуллерена, до 1.33×10^{-3} М, и поглощение превышает значение 4.0.

Таблица 3.1

Коэффициенты молярного поглощения фуллерена C₆₀ при 20 °С

В толуоле		В бензоле	
λ_{\max} , нм	$10^{-3} \times E_{\max}$, М ⁻¹ см ⁻¹	λ_{\max} , нм	$10^{-3} \times E_{\max}$, М ⁻¹ см ⁻¹
336 ¹	58.43 ^{3,4}	335 ¹	64.30 ⁵
407 ²	3.163	407 ²	2.962
(472) ⁶	0.432	(472) ⁶	0.442
541	0.908	541	0.911
596.5	0.798	596.5	0.809

¹ Перед данным максимумом имеется минимум поглощения при $\lambda_{\max} = 316$ нм, который составляет $E = 24.60 \times 10^3$ М⁻¹см⁻¹ и 20.78×10^3 М⁻¹см⁻¹ в толуоле и бензоле, соответственно.

² Между двумя максимумами отмечен минимум поглощения при $\lambda_{\max} = 448$ нм ($E = 230$ М⁻¹см⁻¹) в толуоле и при 437.5 нм (185 М⁻¹см⁻¹) в бензоле.

³ Значение 53940 М⁻¹см⁻¹ при 334 нм опубликовано в работе Кизимы и др. [40].

⁴ 52443 М⁻¹см⁻¹ при 332 нм [124].

⁵ 56561 М⁻¹см⁻¹ при 330 нм в работе [124].

⁶ Не максимум, но данная длина волны используется для оценки концентрации фуллерена C₆₀ в ароматических растворителях [3, 126].

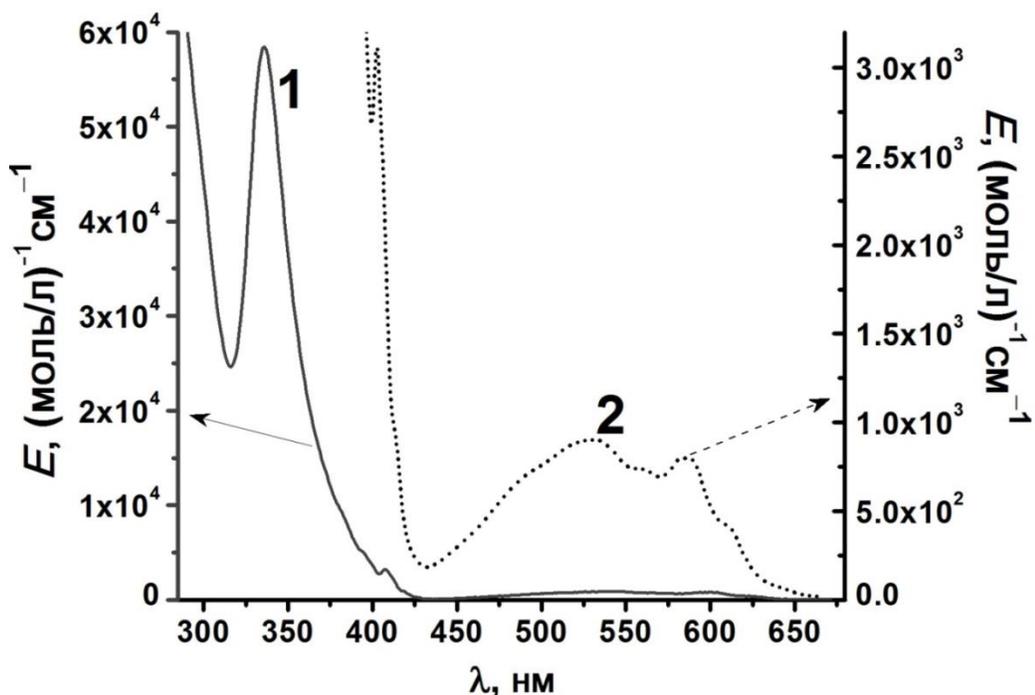


Рисунок 3.1 Зависимость коэффициента молярного поглощения от длины волны: 1 – раствора фуллерена C_{60} с концентрацией 6.26×10^{-6} М (слева), 2 – раствора фуллерена C_{60} с концентрацией 6.00×10^{-4} М (справа) в толуоле.

Использование известного уравнения для расчета концентрации C_{60} в ароматических растворителях с использованием поглощения при 335.7 и 472 нм [126, 127] приводит к значению 6.29×10^{-6} М для последнего из наших растворов.

После выдерживания раствора в течение трех недель без перемешивания, но с последующим фильтрованием стало возможным оценить растворимость при $\lambda_{\text{max}} = 336, 407, 541$ нм, которая составила $(3.84 \pm 0.10) \times 10^{-3}$ М. Полученное значение растворимости согласуются с литературными данными из десяти разных статей в диапазоне $(2.98 - 4.4) \times 10^{-3}$ М. Среднее значение составляет 3.7×10^{-3} М [9].

Подобные эксперименты были проведены для C_{60} в бензоле. Найденная таким образом растворимость в бензоле составляет $(2.04 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ М, при этом литературные данные варьируются от 1.9×10^{-3} до 2.6×10^{-3} М, среднее значение составляет 2.2×10^{-3} М [9].

3.1.2 Состояние фуллерена в индивидуальных «хороших» растворителях

Агрегацию фуллерена в чистом толуоле изучали с помощью методов статического и динамического рассеяния света. Измерения проводили в растворах с концентрацией, близкой к концентрации насыщенного раствора, как со взбалтыванием и перемешиванием во время измерений, так и без такового, как со свежеприготовленными, так и с состаренными растворами. Некоторые измерения проводили также с разбавленными растворами в диапазоне концентраций $(4-400) \times 10^{-7}$ М. Результаты оказались несколько противоречивыми и нестабильными, однако в целом наблюдается тенденция к образованию нестойких агрегатов, которые наблюдаются в первую очередь в распределении по интенсивности (Приложение А, рис. А1–А3).

Как было указано ранее [9], некоторые авторы предполагают наличие агрегатов в толуоле и бензоле. Однако впоследствии строгий анализ методом малоуглового рассеяния нейтронов доказал отсутствие агрегатов при соблюдении равновесной процедуры приготовления [18]. Но при этом следует иметь в виду, что Авдеев и др. [18] исследовали растворы C_{60} в CS_2 . Применение подобного метода к растворам C_{60} в толуоле [66] указывает на некоторые изменения во времени, и при этом предполагается агрегация. Махманов и др. сравнили равновесный и неравновесный методы приготовления и в обоих случаях наблюдали агрегаты, различные по размеру и структуре [125]. Они использовали спектроскопию и просвечивающую электронную микроскопию, однако методы ДРС и малоуглового рассеяния нейтронов не применялись в этой работе. В недавней работе [128] были обнаружены агрегаты фуллерена C_{60} в толуоле и хлорбензоле методами ДРС, СРС, крио–ПЭМ, малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей. Однако при приготовлении растворов использовали длительную обработку ультразвуком [128].

Вероятно, растворы фуллерена C_{60} в хороших растворителях представляют собой необычную систему. В связи с этим следует принять во внимание ряд статей Гинзбурга [74, 75, 129-133]. В частности, в бензоле, толуоле и *пара*-ксилоле точные измерения показали немонотонное изменение плотности раствора и диэлектрической проницаемости. Широкоугловое и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и зависимость температуры кипения от концентрации указывают на структурное упорядочение растворителя. Вышеуказанные эффекты для растворов C_{60} и C_{70} наблюдались даже при концентрации 10^{-4} масс. %. Из данных по эбуллиоскопии Гинзбург и др. сделали вывод о существовании упорядоченных сольватных оболочек, состоящих из примерно 800 бензольных молекул на одну молекулу фуллерена C_{60} [133]. В то же время, данные о сжимаемости системы C_{60} -толуол, полученные рассеянием Бриллюэна, показали наличие сольватной оболочки молекулы толщиной 1 нм [134].

Во всяком случае, мы не наблюдали никаких серьезных изменений спектра поглощения в разбавленных растворах. Томияма и др. показали, что изменения видимого спектра при $\lambda = 400\text{--}450$ нм в диапазоне концентраций $(0.244\text{--}2.45)\times 10^{-3}$ М незначительны [43].

Наши данные также показывают независимость спектра поглощения от концентрации в диапазоне $(6\text{--}600)\times 10^{-6}$ М. Это позволяет предположить, что если агрегаты действительно образуются, то молекулы C_{60} ассоциируют, сохраняя при этом сольватные оболочки.

3.2 Характеристика коллоидных растворов фуллеренов

3.2.1 Общая характеристика

В ходе исследования нами было изготовлено много зольей C_{60} в ацетонитриле, ДМСО, смесях ацетонитрила с ДМСО, в метаноле, а также в смесях толуола или бензола с CH_3CN , ДМСО, метанолом и CH_2Cl_2 с помощью метода Аларговой и др. [38]. Спектры поглощения (рис. 3.2), просвечивающая

электронная микроскопия (рис. 3.3) и динамическое рассеяние света (рис. 3.4) подтверждают возникновение коллоидных частиц. Электрокинетический потенциал (зета-потенциал), всегда был отрицательным, а размер частиц варьировал в пределах от ≈ 100 нм до ≈ 600 нм.

Интересной особенностью некоторых смесей бензола с ацетонитрилом является то, что сохраняется наблюдавшаяся в бензольных растворах тонкая структура спектра молекулярного поглощения C_{60} в видимой области (рис. 3.2, вставка), в то время как данные ДРС подтверждают существование достаточно больших коллоидных частиц. В аналогичных условиях в смесях толуола с ацетонитрилом тонкая структура спектра также сохраняется [16]. Это позволяет предположить отсутствие непосредственного контакта молекул фуллерена между собой, вследствие их сольватации бензолом или толуолом. Это согласуется с известной тенденцией образования стабильных сольватов C_{60} с бензолом в твердом состоянии [58, 135, 136] и с моделью ориентации молекул аренов вокруг молекул C_{60} в растворе [17].

3.2.2 Происхождение отрицательного заряда

Во всех изучаемых органозолях фуллерена C_{60} значение зета-потенциала варьирует в пределах $-(30-50)$ мВ (табл. 3.2). В воде адсорбция ионов NO^- является наиболее вероятной причиной отрицательного заряда частиц: $\{nC_{60}mOH^-(m-x)H^+\}^{-x} xH^+$. Но для ацетонитрила это трудно предположить, соответственно более вероятным является ион-радикальный механизм.

Уравнение Смолуховского (3.1) для расчета зета-потенциала может использоваться при $kr \gg 1$, тогда как уравнение Хюккеля–Онзагера (3.2) применяется для $kr < 1$ (ур. (3.3)).

$$\zeta = u_e \frac{\eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} . \quad (3.1)$$

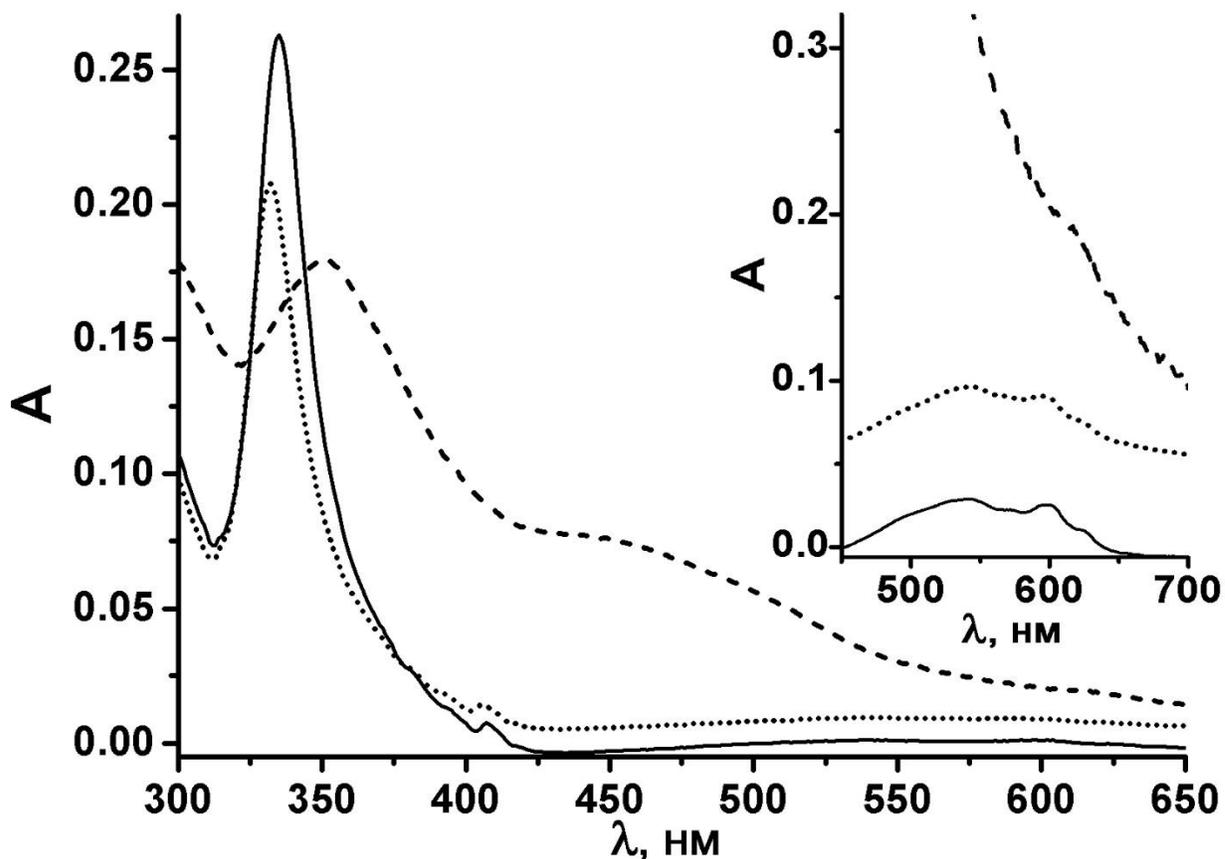


Рисунок 3.2 Спектры поглощения C_{60} в бензоле (сплошная линия), в смеси бензола с ацетонитрилом, 1 : 1 по объему (пунктирная линия) и в ацетонитриле с 1 % толуола (штриховая линия). Длина поглощающего слоя 0.1 см (вставка: 1 см). Концентрация C_{60} в бензоле и в смеси бензола с ацетонитрилом: 4.02×10^{-5} М. В ацетонитриле концентрация 4.0×10^{-6} М, и перед вставкой на рисунок 3.2 поглощение умножено на 10.

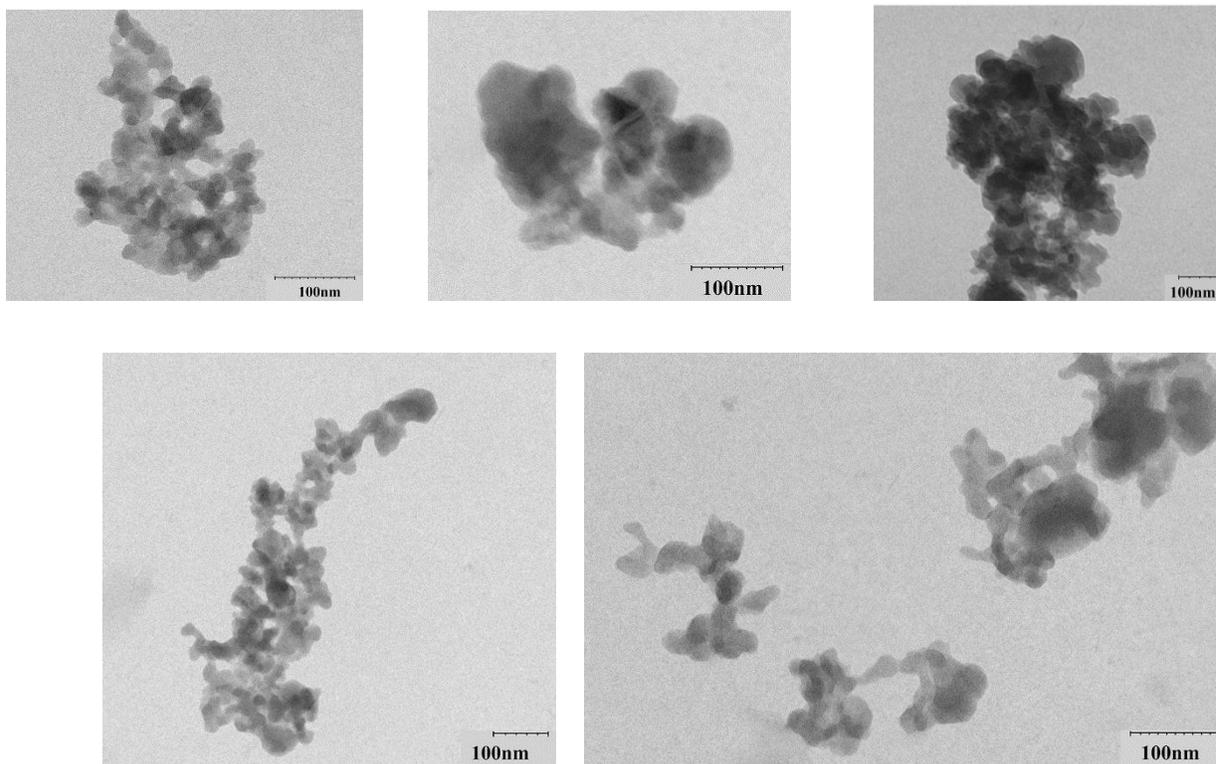


Рисунок 3.3 Просвечивающая электронная микроскопия свежеприготовленного раствора C_{60} в ацетонитриле (4.0×10^{-6} М) после испарения растворителя.

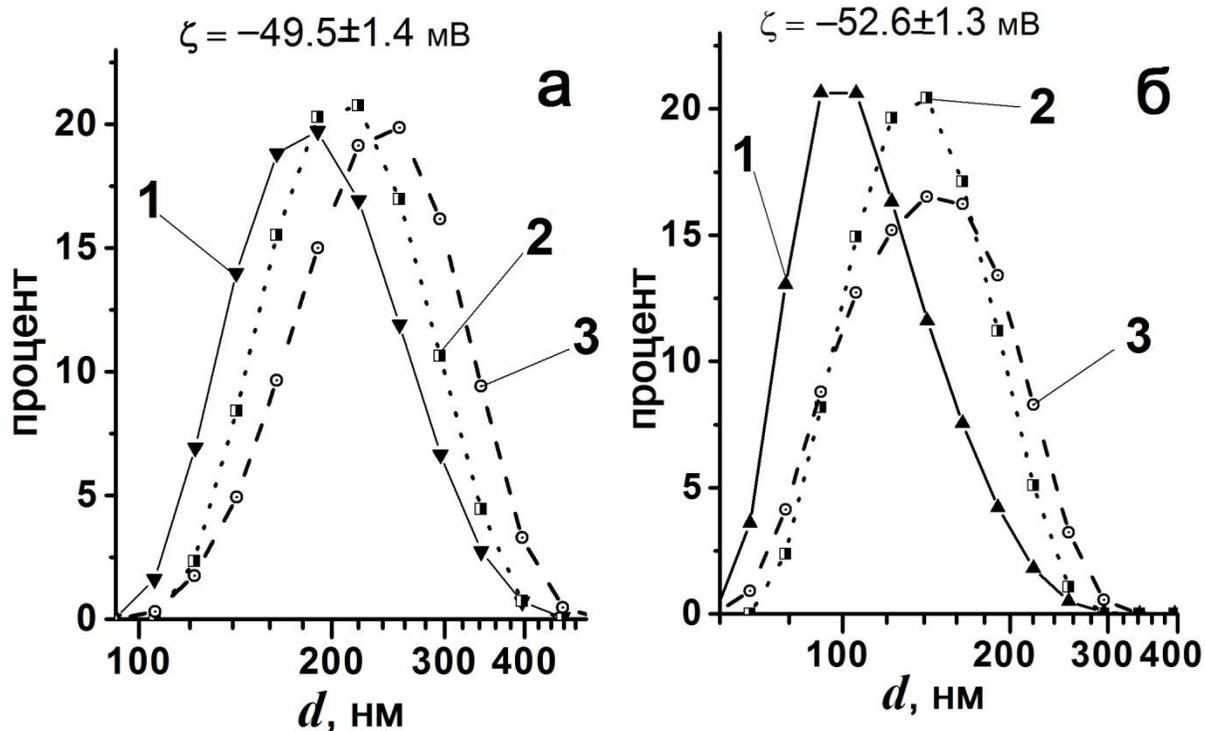


Рисунок 3.4 а – распределение частиц по размерам по данным ДРС свежеприготовленного золя C_{60} (4.0×10^{-6} М) в ацетонитриле с 1 об. % толуола; коэффициент полидисперсности равен 0.30 ± 0.015 ; б – распределение частиц по размерам по данным ДРС свежеприготовленного золя C_{60} в смеси бензол-ацетонитрил (1:1 по объему, мольная доля CH_3CN 0.63), концентрация фуллерена $(4.03-4.07) \times 10^{-5}$ М, КПД = 0.059 ± 0.013 ; 1 – распределение по количеству частиц, 2 – по интенсивности, 3 – по рассеиваемому объему.

$$\zeta = u_e \frac{3\eta}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.2)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}} \quad (3.3)$$

Электрофоретическая подвижность, u_e , равна отношению скорости движения частиц к напряженности поля, v/E , η – вязкость, ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды, F – постоянная Фарадея, равная 96487 Кл/моль, R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль×К), I – ионная сила.

Ввиду исчезающе малого значения I в бессолевых растворах более корректным является использование уравнения Хюккеля, что и делается нами в дальнейшем.

С целью выяснения происхождения отрицательного заряда коллоидных частиц была приготовлена серия органозолой C_{60} в смесях бензола с ацетонитрилом, содержащих 2,6-ди-трет-бутил-6-метилфенол (ионол), так называемый «поглотитель радикалов» (radical scavenger). В результате вместо возникновения стабильных частиц размером 150–350 нм наблюдается их быстрый рост с дальнейшим образованием осадка (рис. 3.5), а зета-потенциал снижается приблизительно до $\zeta \approx -(15-22.5)$ мВ вместо значения $-(45-52.5)$ мВ в отсутствие ионола. После выпадения осадка остающиеся в растворе частицы имеют $\zeta \approx 0$. (Если опыт проводится с раствором фуллерена в ацетонитриле с 1 об. % толуола, с концентрацией $C_{60} 4 \times 10^{-6}$ М, рост частиц происходит значительно медленнее). При концентрации $C_{60} 2.4 \times 10^{-5}$ М (с 6 об. % толуола), частицы укрупняются, и через три часа наблюдается седиментация, а зета-потенциал при этом равен -22.5 мВ.

Вторая часть эксперимента также дает интересный результат: если ионол добавить к уже сформировавшемуся органозолу, то возрастания частиц и уменьшения зета-потенциала не наблюдается (рис. 3.5).

Таблица 3.2

Значения зета-потенциала частиц C_{60} в разных средах при 25 °С

Система растворителей	C_{60} , М	ζ , мВ (по Смолуховскому)	ζ , мВ (по Хюккелю)
Ацетонитрил, 1 об. % толуола	4.0×10^{-5}	-34.0 ± 1.8	-51
Ацетонитрил, 0.1 об. % толуола	4.0×10^{-6}	-34 ± 3	-51
Ацетонитрил, 1 об. % толуола	4×10^{-6}	-33.0 ± 1.4 ¹	-50
Ацетонитрил, 1 об. % толуола + 0.005 М ионола	4×10^{-6}	около нуля	около нуля
Ацетонитрил, золь приготовлен методом Дегучи ²	$>10^{-5}$	-31.0 ± 1.2	-47
Ацетонитрил, золь приготовлен методом Дегучи ^{2,3}	$>10^{-5}$	≈ -7	≈ -11
Ацетонитрил – бензол, 1 : 1 по об.	$(4.02 - 4.08) \times 10^{-5}$	-35.1 ± 1.3	-53
Ацетонитрил – ДМСО – толуол, 50 : 49 : 1 по об.	3.4×10^{-5}	-22.2 ± 1.2	-33
ДМСО – толуол, 1 : 1 по об.	3.4×10^{-5}	-16.5 ± 2.5	-25
Метанол, 1 об. % толуола	4×10^{-6}	-25 ± 5	-37
Метанол, 1 об. % толуола + 0.01М ионола, 1 ч. 46 мин. после приготовления	4×10^{-6}	-20.6 ± 1.0	-31
Ацетонитрил – толуол, 1:1 по об.	6×10^{-6}	-33 ± 5	-50

¹ Согласно Аларговой и др., в CH_3CN с 0.1 % толуола: -32.5 мВ [38],

² Приготовлено по методу Дегучи [57],

³ Этот же раствор, но приготовлен с использованием ацетонитрила, содержащего ионол.

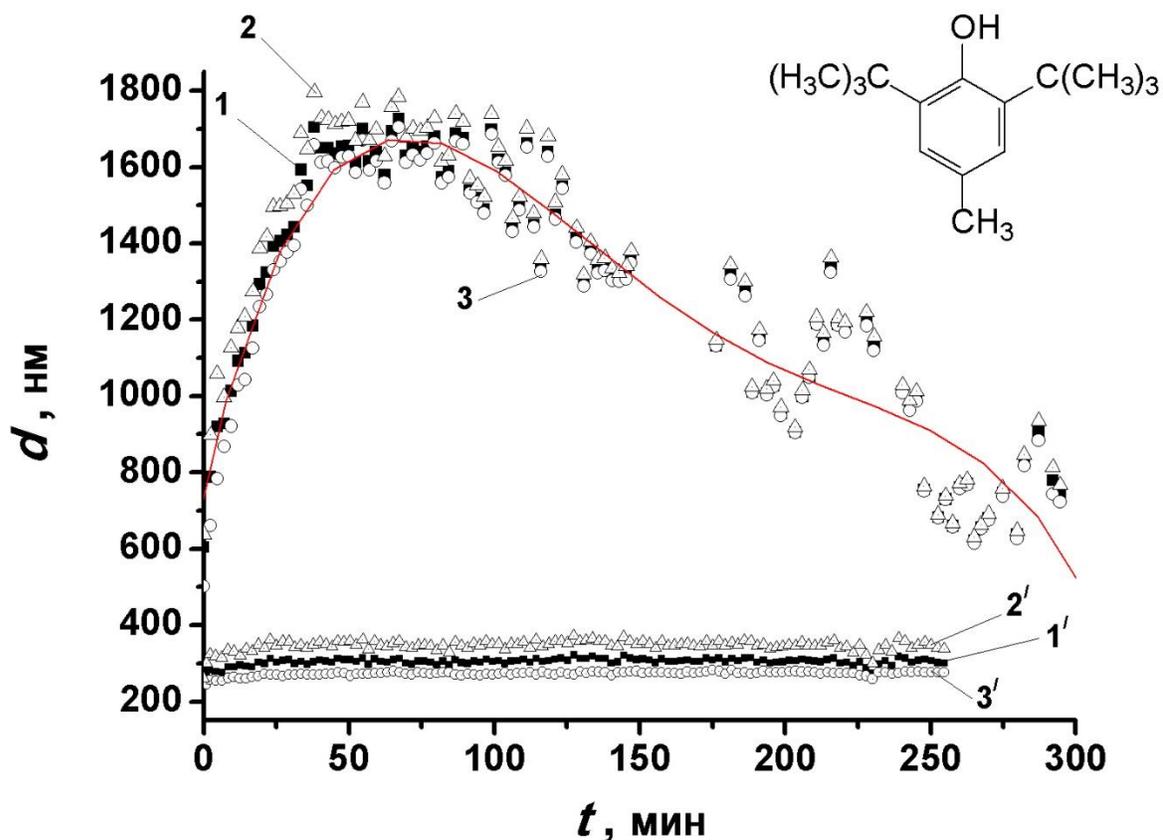


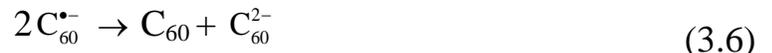
Рисунок 3.5 Поведение C_{60} в смеси бензол–ацетонитрил (1 : 1 по объему) в присутствии 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенола (ионола). Исходный раствор C_{60} в бензоле смешивали с ацетонитрилом, содержащим ионол (верхняя кривая): 1 – распределение по интенсивности, 2 – по рассеивающему объему, 3 – по количеству частиц. То же самое, но ионол добавлен к золю в смеси бензол–ацетонитрил через 1.5 часа после приготовления золя (нижняя кривая): 1' – распределение по интенсивности, 2' – по рассеивающему объему, 3' – по числу частиц. Концентрация фуллерена C_{60} в растворе 2.0×10^{-5} М, а ионола 0.0025 М.

Очевидно, что заряд на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды обеспечивает электростатическое отталкивание агрегатов и таким образом защищает коллоидную систему от коагуляции.

Анион-радикалы возникают вследствие процесса диспропорционирования [65] (ур. (3.4)) или переноса электрона от растворителя [38] (ур. (3.5)).



Высокая полярность ацетонитрила способствует возникновению ион-радикалов. Далее анион-радикалы вероятно рекомбинируют (ур. (3.6–3.7)):



Все анионные формы фуллерена крепко удерживаются на агрегатах благодаря хорошо известной электрофильности C_{60} . Влияние ионола может быть представлено следующим образом:



Дальнейшее снижение отрицательного заряда коллоидных частиц в присутствии ионола, несмотря на образование ионов $C_{60}H^-$, может быть обусловлено взаимодействием последних с катионами, которые имеются в растворе. Если ионол добавляется в растворитель до внесения бензольной аликвоты фуллерена, первая стадия в значительной мере замедляется, частички возникающей твердой фазы лишены заряда и не могут преодолеть ван-дер-ваальсовское притяжение. Но если вторая стадия процесса уже произошла,

дианионы уже не подвергаются влиянию ионола. Исходя из значений ζ при низких концентрациях NaClO_4 (Раздел 4), поверхностная плотность заряда, которая рассчитывается по уравнению (3.10), соответствует приблизительно одному элементарному заряду на 1000 nm^2 для золя в CH_3CN . В известном уравнении Ошимы–Хили–Уайта мы используем значение ζ вместо Ψ .

$$q_s = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\kappa RT}{F} \sinh\left(\frac{\zeta F}{2RT}\right) \left(1 + \frac{2}{\kappa r \cosh^2(\zeta F / 4RT)} + \frac{8 \ln[\cosh(\zeta F / 4RT)]}{(\kappa r)^2 \sinh^2(\zeta F / 2RT)}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.10)$$

В уравнении r соответствует радиусу частицы.

Принимая во внимание размер коллоидных частиц, получаем, что ионизированными становятся лишь приблизительно 0.002 % молекул C_{60} . Поэтому понятно, что ни метод ЭПР, ни поглощение ионных форм в ближнем ультрафиолетовом диапазоне [79] не в состоянии выявить анион-радикалы или ионы при общей концентрации $\text{C}_{60} 1 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Метод электроспрея позволил выявить наличие анионов C_{60}^- (рис. 3.6, Приложение Б, рис. Б1). Аналогичные результаты получены и для других смесей бензол–ацетонитрил и толуол–ацетонитрил (рис. 3.7 а,б) при разных соотношениях растворителей. К сожалению, не удалось получить сигналы электроспрея для катионов фуллерена C_{60}^+ и растворителя CH_3CN^+ .

Реальные процессы, проходящие в данной системе, могут быть более сложными, чем представленная выше упрощенная схема.

В литературе отмечалось, что в чистом бензоле введение ионола в растворы фуллерена препятствует агрегации [65], в то время как в наших опытах в полярном апротонном растворителе это приводит к быстрому укрупнению частиц.

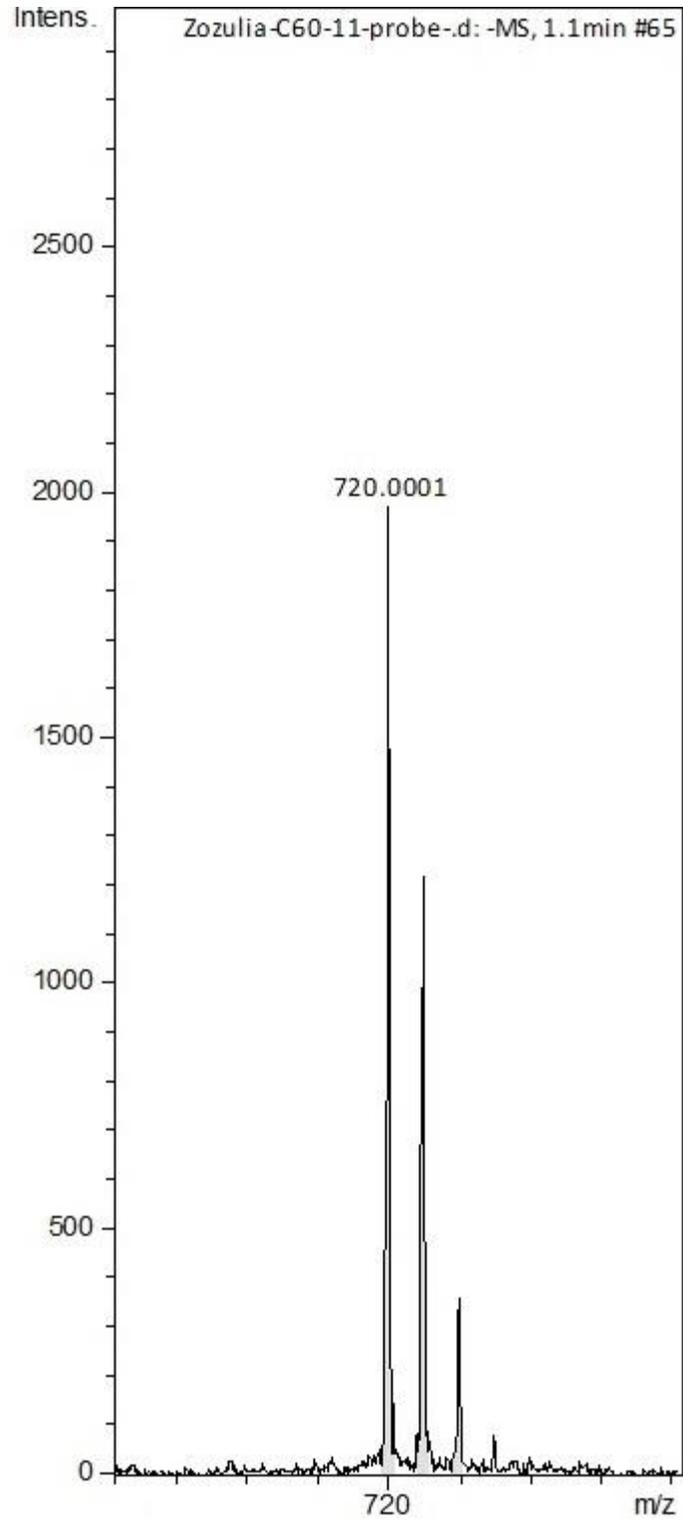


Рисунок 3.6 Спектр электроспрея анион-радикала $C_{60}^{\bullet-}$ в смеси бензол–ацетонитрил (1 : 1 по объему), концентрация фуллерена 4.0×10^{-5} М.

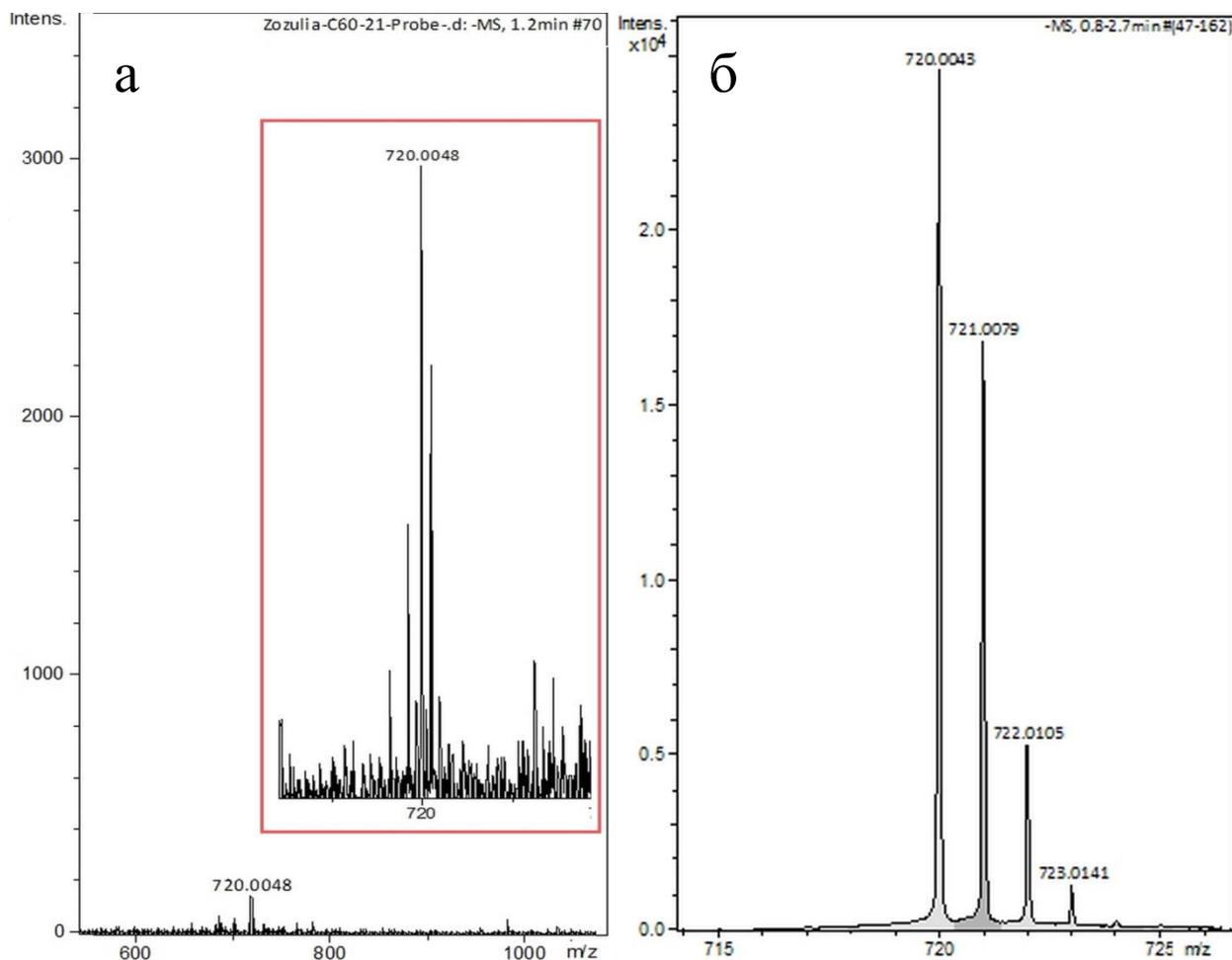


Рисунок 3.7 а – спектр электроспрея анион-радикала $C_{60}^{\bullet-}$ в смеси бензол–ацетонитрил (2 : 1 по объему), концентрация фуллерена 4.0×10^{-5} М, б – спектр электроспрея 1×10^{-4} М раствора C_{60} в смеси толуол–ацетонитрил (4 : 1 по объему).

В случае приготовления органозоля C_{60} в метаноле добавка ионола не влияет на значения зета-потенциала (табл. 3.2), хотя размер коллоидных частиц возрастает.

В то же время значение порога быстрой коагуляции (ПБК) в метаноле с 1 об. % толуола для $HClO_4$ равно 1.0 мМ (Раздел 6), что значительно меньше, чем 2.3 мМ для $NaClO_4$ (оба значения получены с помощью спектрофотометрической процедуры, метод ДРС дает более низкие значения). Данная ситуация ближе к той, которая наблюдалась в воде [9], где кислоты оказывали сильное коагулирующее действие. Таким образом, отрицательный заряд коллоидных частиц C_{60} в метаноле может быть обусловлен наличием и адсорбцией иона метилата (ионное произведение в CH_3OH приблизительно равно 10^{-17} , что значительно больше, чем в ацетонитриле), аналогично адсорбции иона HO^- в случае гидрозолей.

С другой стороны, ситуация противоположна, когда золь C_{60} готовится с помощью метода Дегучи ручным растиранием [57]: отрицательный заряд почти полностью отсутствует, когда в исходном ацетонитриле присутствует ионол.

Следовательно, можно сделать вывод, что причиной возникновения отрицательного заряда коллоидных частиц C_{60} в полярном растворителе, который не выступает донором водородных связей, является создание анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$, хотя со временем они превращаются в другие фуллереновые анионы, нечувствительные к «уборщику радикалов».

При смешивании как свежеприготовленного, так и состарившегося золя C_{60} в ацетонитриле (или в смеси бензол–ацетонитрил) с растворами перхлоратов кальция или лантана происходит перезарядка коллоидных частиц, которые в итоге характеризуются положительным значением зета-потенциала (Раздел 4).

3.3 Изменение свойств коллоидных растворов фуллерена во времени

3.3.1 Формирование коллоидных частиц

Коллоидный раствор, приготовленный разбавлением полярными растворителями раствора C_{60} в бензоле (толуоле), образуется достаточно медленно. Это относится в первую очередь к системам с соизмеримыми количествами неполярного ароматического (хорошего) и полярного (плохого) растворителей. Образование частиц во времени проиллюстрировано на рисунке 3.8. Медленное образование коллоидных частиц при введении раствора фуллерена в толуоле в *N*-метилпирролидин-2-он было описано Альфе [39, 137].

Золь в ацетонитриле очень разбавлен. Принимая средний размер частиц равным 250 нм, можно оценить численную концентрацию 2×10^{11} частиц в дм^3 . Таким образом, одной коллоидной частице соответствует сфера с радиусом 10 микрометров. Для подобных систем порядок добавления компонентов играет важную роль. Например, если концентрированный исходный раствор C_{60} в бензоле добавлять к смеси 1 : 1 бензол-ацетонитрил, распределение частиц по размерам в коллоидном растворе спустя ≈ 1 час после приготовления представлено на рисунке 3.8. Если бензол добавлять к уже сформировавшемуся золю в ацетонитриле, то ситуация носит противоположный характер (рис. 3.9).

Вероятно, высокое локальное содержание бензола способствует в этом случае растворению уже сформировавшихся агрегатов C_{60} .

Эффекты уменьшения агрегатов C_{60} в *N*-метилпирролидин-2-оне при добавлении толуола были изучены Тропиным [138]. Этой же группой были изучены и процессы, проходящие при добавках воды [139].

Далее рассмотрим результаты для золя, приготовленного разбавлением бензольного раствора ацетонитрилом (1 : 1 по объему). Следует отметить также, что процессы не всегда обратимы.

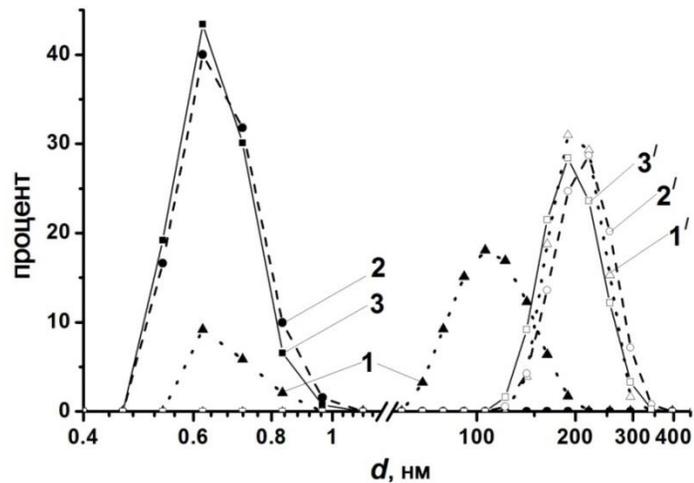


Рисунок 3.8 Распределение коллоидных частиц C_{60} (4×10^{-5} М) по размерам по методу ДРС в смеси бензол–ацетонитрил (1 : 1 по об.) 1, 1' – по интенсивности, 2, 2' – по рассеивающему объему, 3, 3' – по числу частиц: 1, 2, 3 – сразу после приготовления; 1', 2', 3' – такой же раствор, измеренный спустя 50 мин. Концентрированный раствор C_{60} в бензоле разбавили бензолом, а затем добавили эквивалентный объем ацетонитрила.

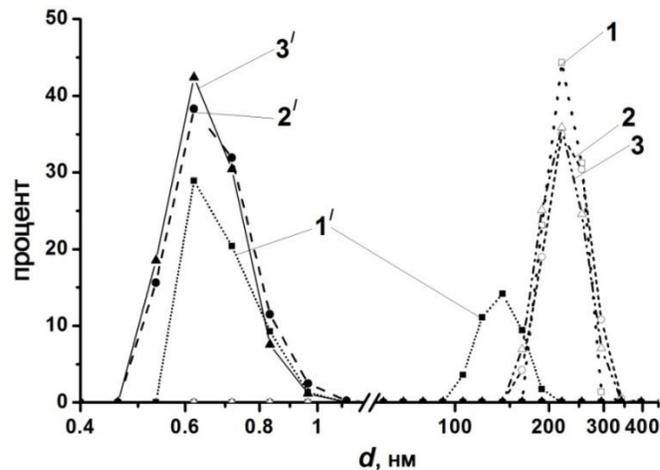


Рисунок 3.9 Распределение коллоидных частиц C_{60} (4×10^{-5} М) по размерам по методу ДРС в смеси бензол–ацетонитрил (1 : 1 по об.) 1, 1' – по интенсивности, 2, 2' – по рассеивающему объему, 3, 3' – по числу частиц: 1, 2, 3 – концентрированный раствор C_{60} в бензоле вводили в смесь бензола с ацетонитрилом; 1', 2', 3' – к приготовленному золю C_{60} в ацетонитриле добавили эквивалентный объем бензола. Все измерения проводили спустя 50 мин. после смешивания компонентов.

Например, если золь C_{60} в CH_3CN или в смеси с C_6H_6 разбавлен бензолом до 5 об. % ацетонитрила, спектр поглощения в УФ области не полностью совпадает с соответствующим спектром раствора C_{60} в бензоле после добавления такого же количества ацетонитрила.

В таблице 3.3 собраны основные параметры золя C_{60} в ацетонитриле с разными мольными долями толуола и бензола.

Спустя несколько часов после приготовления интенсивность УФ поглощения снижается, тогда как форма полосы поглощения все еще напоминает форму спектра раствора в чистом бензоле, хотя раствор C_{60} в смешанном растворителе бензол–ацетонитрил (1 : 1 по об.) остается коллоидным. Для свежеприготовленного раствора наблюдается нетипичный для коллоидов C_{60} низкий коэффициент полидисперсности, равный 0.059 (табл. 3.3). Результаты СРС находятся в соответствии с данными ДРС. Спустя четыре дня наблюдается отчетливый рост размера частиц и КПД.

Судя по литературным данным, в растворителях с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r \geq 13$ [20] наблюдается агрегация бакминстерфуллерена. Результаты, полученные нами для смешанного растворителя бензол–ацетонитрил со значением $\epsilon_r = 12.3$ согласуются с приблизительным граничным значением между молекулярными и коллоидными растворами, как и в других работах, посвященных смешанным арен–ацетонитрил растворителям [16, 19, 38]. Следует отметить, что даже в смеси бензол–ацетонитрил 4 : 1 (по объему), где измерения ДРС показывают преобладание молекулярных частиц, некоторые фракции больших частиц отмечаются в распределении по интенсивности. В соответствии с Аларговой [38], чем выше исходная концентрация C_{60} в толуоле, тем больше размер частиц после разбавления ацетонитрилом.

Таблица 3.3

Характеристика размеров C_{60} в системах арен – ацетонитрил ¹

Параметр	ацетонитрил с 1 об. % толуола	ацетонитрил с 0.1 об. % толуола	ацетонитрил с 1 об. % толуола	бензол– ацетонитрил, 1 : 1 по объему
$c(C_{60}), M$	$4.0 \times 10^{-6,2}$	$4.0 \times 10^{-6,3}$	$4.0 \times 10^{-5,4}$	$4.08 \times 10^{-5,5}$
ϵ_r	35.9	36.2	35.9	12.3
d (по числу частиц), нм	151 ± 5 (145 ± 3)	351 ± 12 (386 ± 8)	426 ± 6 (454 ± 12)	116 ± 1 (156 ± 5)
d (по рассеивающему объему), нм	229 ± 10 (214 ± 14)	384 ± 18 (416 ± 11)	495 ± 11 (549 ± 19)	148 ± 1 (221 ± 6)
d (по интенсивности), нм	194 ± 4 (179 ± 12)	365 ± 17 (402 ± 12)	496 ± 13 (558 ± 18)	141 ± 1 (196 ± 5)
КПД	0.130 ± 0.015 (0.245 ± 0.059)	0.270 ± 0.012 (0.358 ± 0.039)	0.254 ± 0.032 (0.354 ± 0.021)	0.059 ± 0.013 (0.106 ± 0.014)
$\zeta \pm (1-2) mB$	-33.0^6	-35.5^6	-34.0^6	-35^6
	-49.5^7	-53.2^7	-51.0^7	-53.2^7

¹ Значения в скобках получены спустя 4 дня.

² Раствор приготовлен 100-кратным разбавлением $4.0 \times 10^{-4} M C_{60}$ в толуоле.

³ Раствор приготовлен 1000-кратным разбавлением практически насыщенного раствора C_{60} в толуоле.

⁴ Раствор приготовлен 100-кратным разбавлением практически насыщенного раствора C_{60} в толуоле.

⁵ Раствор приготовлен 50-кратным разбавлением практически насыщенного раствора C_{60} в бензоле.

⁶ Рассчитаны с использованием уравнения Смолуховского.

⁷ Рассчитаны с использованием уравнения Хюккеля.

Хотя КПД органозоля не очень высокий, плавное укрупнение коллоидных частиц со временем имеет место для систем, приготовленных из насыщенных растворов в толуоле или в бензоле. Однако ситуация не такая, как в случае органозолей C_{60} , приготовленных введением разбавленного раствора в хорошем растворителе в ацетонитрил.

Значения зета-потенциала (табл. 3.3) согласуется со значением $\zeta = -32.5$ мВ (по Смолуховскому) в ацетонитриле с 1 об. % толуола, опубликованным в работе Аларговой [38].

Источником отрицательного заряда, вероятнее всего, является радикальный процесс. В разделе 3.2.2 был описан процесс образования анион-радикала фуллерена.

3.3.2 Старение растворов

На первой стадии изменения размера частиц во времени отражают образование коллоидных частиц (рис. 3.8), дальнейшее же изменение следует рассматривать уже как старение коллоидного раствора. Тенденцию к росту коллоидных частиц спустя 4 дня можно наблюдать и в таблице 3.3. Более того, на рисунке 3.10 проиллюстрирован более выраженный процесс старения.

Следует отметить, что наблюдается старение как раствора, приготовленного 3-мя месяцами ранее из 3-х месячного насыщенного раствора в бензоле, так и свежеприготовленного золя спустя 6 месяцев. В обоих случаях старения частицы становятся в 1.5–2 раза крупнее. Наиболее вероятной причиной является эффект Гиббса–Фрейндлиха–Оствальда.

В связи с этим были получены спектры поглощения таких же растворов. Результаты представлены на рисунках 3.11 и 3.12. Спектр поглощения фуллерена в чистом бензоле стабилен во времени, в отличие от спектра в смешанном растворителе бензол–ацетонитрил.

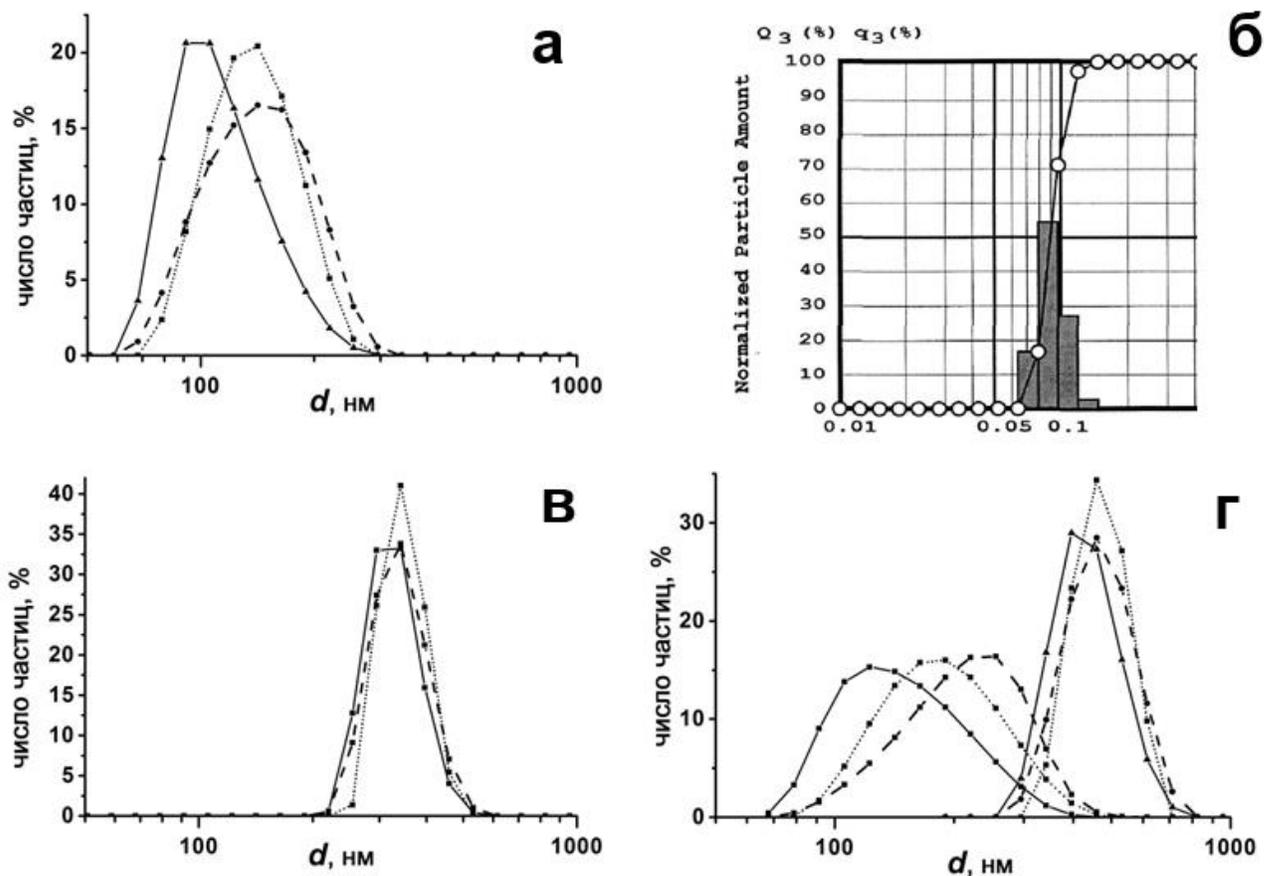


Рисунок 3.10 Распределение частиц фуллера C₆₀ по размерам в смешанном растворителе бензол–ацетонитрил (1 : 1 по объему, мольная доля CH₃CN равна 0.63). Распределение по числу частиц (сплошная линия), по рассеивающему объему (штриховая линия), по интенсивности (пунктирная линия): а – по данным ДРС свежеприготовленного C₆₀, КПД = 0.059 ± 0.013, б – данные СРС того же раствора, в – данные ДРС коллоидного раствора, приготовленного 3 месяцами ранее, из 3-месячного исходного бензольного раствора, КПД = 0.434 ± 0.029, г – раствор C₆₀ (а), измеренный спустя 4 дня (три кривые слева), КПД = 0.106 ± 0.014, и спустя 6 месяцев (3 кривые справа), КПД = 0.295 ± 0.011. Концентрация фуллера (4.03–4.07) × 10⁻⁵ М.

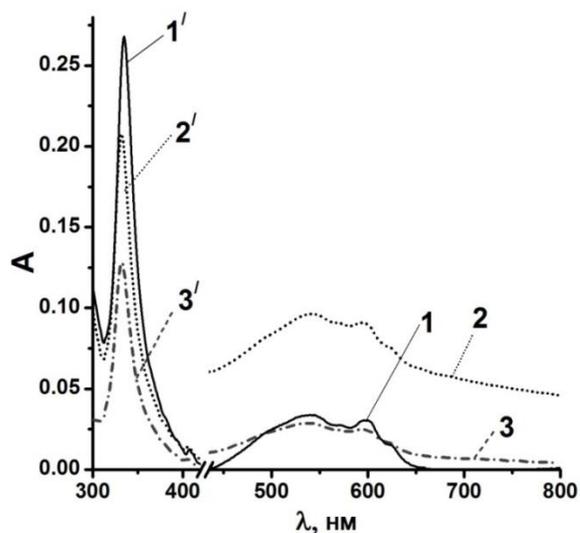


Рисунок 3.11 Спектр поглощения растворов C_{60} 4.02×10^{-5} М в бензоле, устойчивых во времени (1, 1'); в смешанном растворителе бензол–ацетонитрил (1 : 1 по объему) спустя 1 час после приготовления (2, 2'); тот же раствор спустя 40 часов (3, 3'). Длина поглощающего слоя 1.0 см (1, 2, 3) и 0.1 см (1', 2', 3').

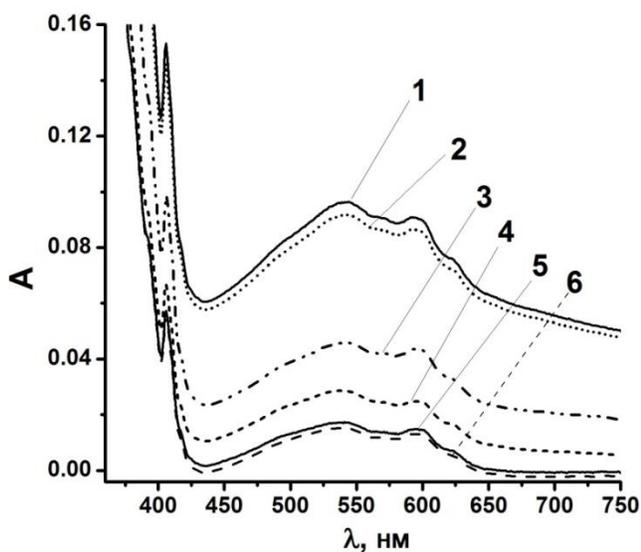


Рисунок 3.12 Спектр поглощения раствора C_{60} $c = 4.02 \times 10^{-5}$ М в смеси бензол–ацетонитрил (1 : 1 по объему): 1 – свежеприготовленный раствор; 2 – спустя 1 час после приготовления; 3 – 24 часа; 4 – 40 часов; 5 – 6 дней; 6 – 30 дней. Все спектры были измерены при 25°C . Порцию ацетонитрила добавляли к раствору фуллерена 8.04×10^{-5} М в бензоле, длина поглощающего слоя 1.0 см.

В результате можно сделать следующий вывод: как спектры поглощения, так и результаты ДРС показывают изменения золя во времени.

Старение заключается не только в укрупнении частиц. Значение зета-потенциала коллоидных частиц в смеси бензол–ацетонитрил (1 : 1 по объему) проявляет тенденцию к снижению до более отрицательных ζ . Можно рассматривать два рода изменения. Во-первых, при концентрации фуллерена C_{60} 4.02×10^{-5} М спустя 3 месяца после приготовления золя значение зета-потенциала равно -74 ± 2 мВ (тут и далее значение ζ приводится по Хюккелю). Это значение более отрицательно по сравнению с соответствующим значением ζ свежеприготовленного золя (табл. 3.3). Во-вторых, используя исходный раствор фуллерена C_{60} в бензоле, который хранился 6 месяцев, приготовили золь, значение зета-потенциала которого равно -56 ± 5 мВ. Если исходный раствор в бензоле хранился 11 месяцев, то значение ζ коллоидного раствора в смеси бензол–ацетонитрил, измеренное сразу после его приготовления было равно -110 ± 4 мВ, а после хранения этого золя в течение 1–3 месяцев варьирует от -124 до -99 мВ. Наиболее вероятной причиной такого эффекта является взаимодействие с кислородом [70]. Оксиды фуллерена $C_{60}O$ и $C_{120}O$ являются характерными примесями самого фуллерена [9]. Хранение растворов фуллерена в течение нескольких месяцев в толуоле приводит к изменению цвета до коричневого, при этом заметно изменяются и их свойства.

3.3.3 Другие смешанные растворители

Другим аспектом, который следует принять во внимание при работе с растворами фуллеренов, является время формирования коллоидных частиц и порядок смешивания пропорциональных объемов хорошего и полярного растворителей. Соответствующие данные получили методом ДРС. Например, при концентрации $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М в смешанном растворителе бензол–ацетонитрил

1 : 1 по объему коллоидные частицы появляются в их окончательной форме только спустя ≈ 1 ч. Это согласуется с результатами Альфе и др. для растворов в *N*-метилпирролидин-2-оне [39, 137].

В смешанном растворителе толуол–ацетонитрил (1 : 1 по объему) при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М коллоидные частицы появляются только спустя примерно 1 час. Их характеристики следующие: 284 ± 22 нм (по числу), 329 ± 32 (по рассеиваемому объему), и 364 ± 20 ; 139 ± 17 нм (по интенсивности), коэффициент полидисперсности равен 0.349 ± 0.069 .

В смешанном растворе толуол–ДМСО 1 : 1 по объему наблюдаются частицы размером 200 нм (Приложение В, рис. В3).

Если концентрация фуллерена в смешанном растворителе 1×10^{-6} М, частицы значительно меньше даже спустя 4 дня: 6.7–7.7 нм и с добавочной порцией агрегатов размером несколько микрометров. Последние обнаруживаются только в распределении по интенсивности. Интересно, что растворимость C_{60} в этом смешанном растворителе составляет около 4.3×10^{-5} М [140]. Однако, как спектры поглощения в видимой области [16], так и данные ДРС подтверждают наличие агрегатов молекул. Таким образом, насыщенные растворы C_{60} можно представить в виде смеси отдельных молекул и коллоидных частиц.

Электронные спектры поглощения C_{60} в системе толуол–ацетонитрил представлены на рисунке 3.13. Спектры в системе толуол–дихлорметан даны в Приложении В, рис. В4.

В данной системе были также измерены спектры флуоресценции фуллерена (2.22×10^{-6} М) при длине волны возбуждающего света 500 нм. В чистом толуоле максимум полосы испускания лежит при 587–590 нм, при объемной доле ацетонитрила 30 % и 50 % λ_{\max} флуоресценции: 586–587 нм, и лишь в 70 об. % ацетонитрила интенсивность этой полосы резко снижается и наблюдается полоса испускания при 632 нм.

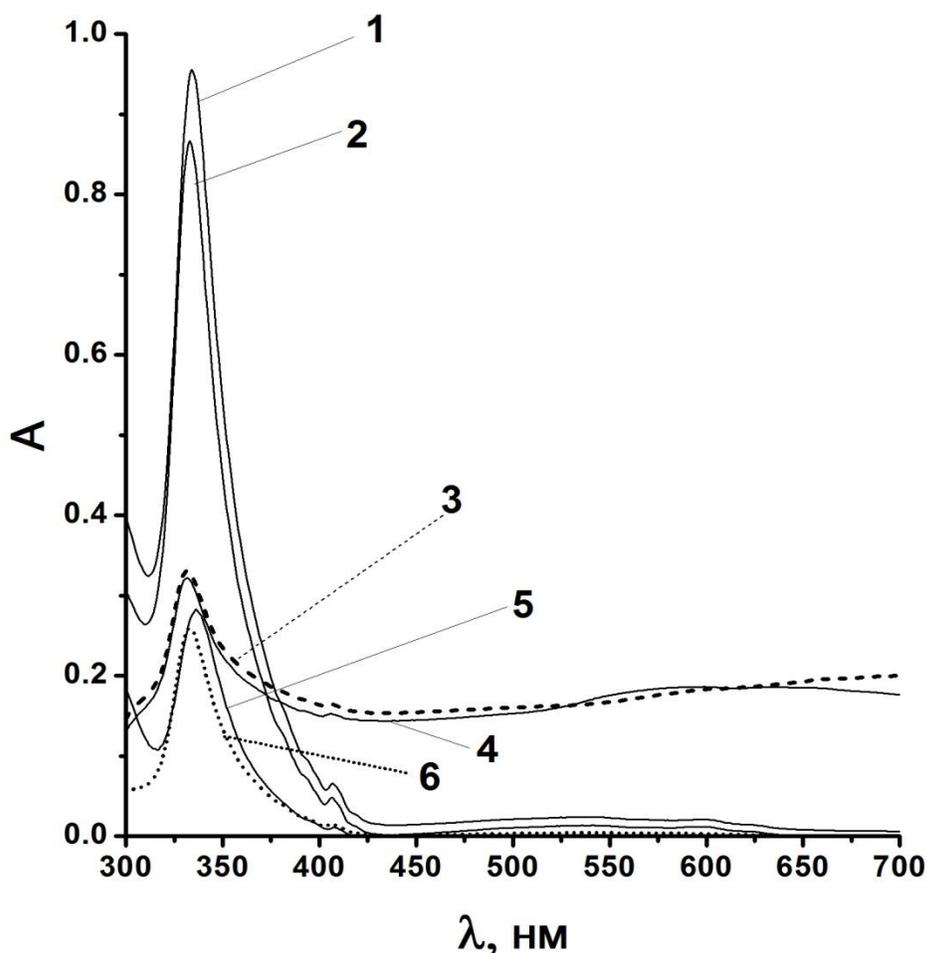


Рисунок 3.13 Спектры поглощения растворов C_{60} ($c = 4 \times 10^{-6}$ М): 1 – в смешанном растворителе ацетонитрил–толуол с 30 об. % ацетонитрила, приготовленный из насыщенного раствора фуллерена в толуоле, 2 – 30 об. % ацетонитрила, но разбавленный из 4×10^{-4} М раствора, 3 – с 50 об. % ацетонитрила, приготовленный из насыщенного, 4 – с 50 об. % ацетонитрила, разбавленный из 4×10^{-4} М раствора, 5 – с 70 об. % ацетонитрила, приготовленный из насыщенного, 6 – с 70 об. % ацетонитрила, разбавленный из 4×10^{-4} М раствора. Оптическая длина 1.00 см, все измерения проводили при 25 °С.

3.4 Особенности поведения фуллерена в смесях «хорошего» и полярного растворителей: толуола и метанола

3.4.1 Образование коллоидных частиц при низких концентрациях в смешанном растворителе толуол–метанол

В таблице 3.4 приведены мольные доли метанола, для которых проводили исследования в смесях толуол–метанол. Плотности толуола и метанола, используемые для расчета $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$, равны 0.8667 и 0.7925 г/см³, соответственно. Значения ϵ_r были рассчитаны по аддитивной схеме, с использованием относительных диэлектрических проницаемостей чистых растворителей, в предположении, что вклады компонентов пропорциональны их объемным долям. Полученные таким образом значения относятся к 25 °С. В таблице 3.4 они сопоставлены с доступными литературными данными, полученными при 35 и 34 °С для смешанных растворителей с такой же мольной долей метанола.

Коллоидные частицы в смешанном растворителе толуол–метанол исследовали с помощью метода ДРС. В целом была изучена 21 комбинация растворителей с объемной долей метанола от 99 до 1 %. Концентрации фуллерена C_{60} были равны 4×10^{-7} М, 4×10^{-6} М и 4×10^{-5} М или близки к ним. Все исследования повторяли и воспроизводили несколько раз. Примеры распределений по размерам приведены на рисунках 3.14 и 3.15, а также в Приложении В (рис. В1, В2).

Результаты можно подытожить следующим образом:

- 1) В растворах, содержащих преимущественно метанол, наблюдаются только агрегаты. При этом в 99 об. % метаноле при 4×10^{-7} М C_{60} наблюдаются наименьшие по размерам, около 200 нм, частицы (рис. 3.14в). Это несколько ниже, чем размер коллоидных частиц фуллерена в *n*-гексане (255 нм) [141].

Таблица 3.4

Мольные доли метанола и относительные диэлектрические проницаемости в системе толуол–метанол

Объемный процент при 25 °С	Мольная доля метанола, $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	ϵ_r	ϵ_r при 35 °С [142]	ϵ_r при 34 °С [143]
0	0	2.380		
1.00	0.026	2.683		
5.00	0.122	3.894		
9.70	0.220	5.317	3.450	3.560
19.45	0.388	8.269	4.823	
19.49	0.389	8.282		5.050
20.00	0.397	8.436		
29.30	0.521	11.25	7.355	
29.35	0.522	11.27		7.416
30.00	0.530	11.46		
38.50	0.622	14.04		
39.20	0.629	14.25	10.042	10.217
49.20	0.718	17.28	12.012	12.375
50.00	0.724	17.52		
52.50	0.744	18.28		
55.00	0.763	19.03		
57.00	0.777	19.64		
57.50	0.781	19.79		
58.50	0.788	20.09		
59.10	0.792	20.28	15.894	
59.30	0.793	20.34		16.122
60.00	0.798	20.55		
65.00	0.830	22.06		
67.50	0.845	22.82		
68.00	0.848	22.97		
68.75	0.853	23.20		
69.10	0.855	23.30	19.481	
69.35	0.856	23.38		20.781
70.00	0.860	23.58		
80.00	0.913	26.60		
90.00	0.959	29.63		
95.00	0.980	31.15		
97.00	0.988	31.75		
99.00	0.996	32.36		
100	1	32.66		

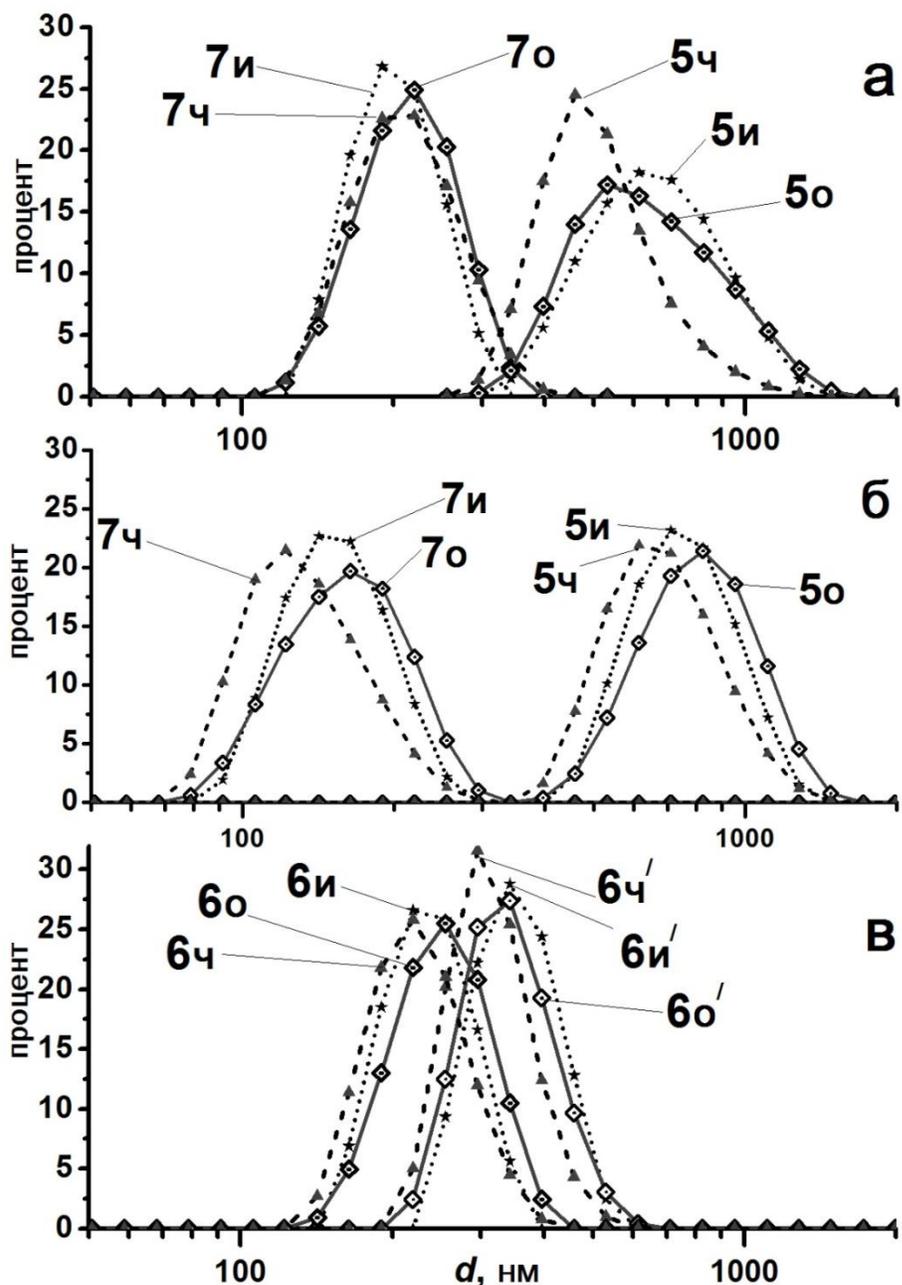


Рисунок 3.14 Распределение частиц фуллерена C_{60} по результатам ДРС по интенсивности (и), по рассеивающему объему (о), по числу частиц (ч) в смесях толуола с метанолом: а – в 80 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М (5и, 5о, 5ч) и в 80 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-7}$ М (7и, 7о, 7ч); б – в 60 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М (5и, 5о, 5ч) и в 99 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-7}$ М (7и, 7о, 7ч); в – в 99 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М (6и, 6о, 6ч) и в 80 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М (6и', 6о', 6ч').

- 2) При повышении содержания толуола размер частиц существенно увеличивается, до 500 нм или даже больше. При этом система становится полидисперсной. Например, размер d и коэффициент полидисперсности раствора фуллерена C_{60} 4×10^{-7} М в 95 %-ном метаноле составляют 265–321 нм (по числу частиц, рассеиваемому объему и интенсивности) и 0.08 ± 0.04 , соответственно, тогда как в 70 %-ном метаноле те же параметры возрастают до 470–503 нм и 0.55 ± 0.09 , соответственно. Такое возрастание размера частиц находится в соответствии с классическим правилом Фольмера: чем ниже растворимость соединения в данном растворителе, тем меньшие образуются частицы [144]. Это явление может быть также отнесено к известной тенденции фуллеренов к образованию сольватов с ароматическими молекулами [9]. В результате, агрегаты могут быть образованы не только молекулами C_{60} , но также и сольватами $C_{60} \times nC_7H_8$.
- 3) Как правило, чем выше концентрация фуллеренов, тем большие агрегаты образуются при одном и том же составе смешанного растворителя (рис. 3.14 а,б).
- 4) При определенном пороговом составе смешанного растворителя наблюдаются резкие изменения. В частности, появляются очень маленькие частицы размером 0.6–0.9 нм, тогда как большие агрегаты наблюдаются только в распределении по интенсивности (рис. 3.15). Очевидно, что маленькие частицы следует рассматривать как молекулы фуллеренов. Подобные сигналы наблюдали и для фуллерена C_{60} в CS_2 [141].

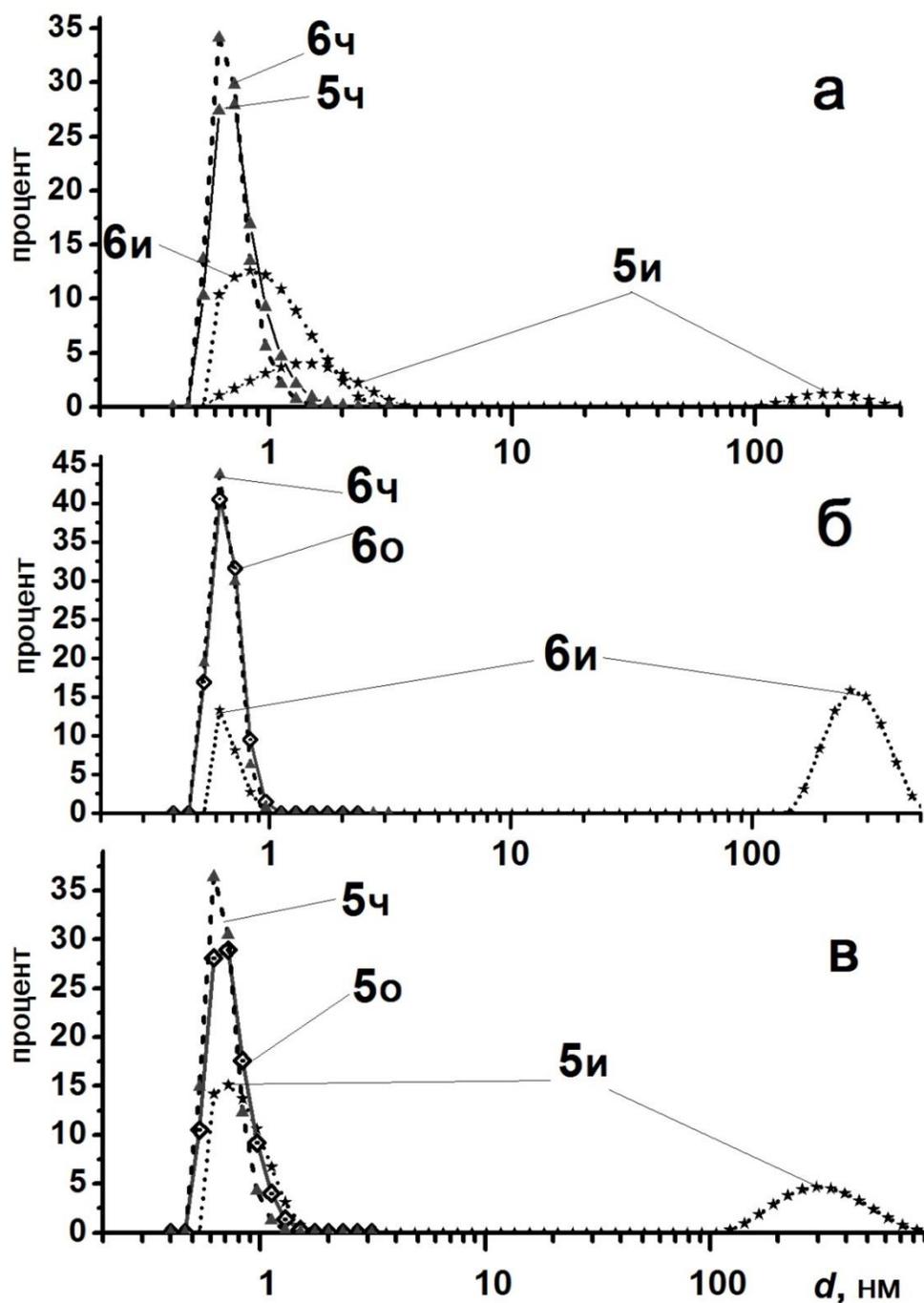


Рисунок 3.15 Распределение частиц фуллерена C_{60} по результатам ДРС по интенсивности (и), по рассеивающему объему (о), по числу частиц (ч) в смесях толуола с метанолом: а – в 5 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М (5и, 5о, 5ч) и в 5 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М (6и, 6о, 6ч); б – в 65 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-6}$ М (6и, 6о, 6ч); в – в 50 об. % метаноле при $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М (5и, 5о, 5ч).

- 5) Этот пороговый состав растворителя зависит от концентрации фуллеренов. Для 4×10^{-7} М C_{60} , распад агрегатов на молекулы наблюдается уже при 67.5 об. % метанола (мольная доля $x_{CH_3OH} = 0.845$), в то время как в 4×10^{-5} М растворе тот же процесс происходит при 55.0–57.5 об. % содержания спирта ($x_{CH_3OH} = 0.763–0.780$). Это означает, что в подобном случае при 60 об. % метанола наблюдаются только частицы размером 498–514 нм, тогда как в 50.0 и 52.5 %-ном метаноле частицы размером с молекулу регистрируются в распределении по числу частиц, рассеиваемому объему и интенсивности, при этом бóльшие или меньшие агрегаты наблюдаются только в распределении по интенсивности. В последнем упомянутом распределении вклад молекул также зависит от концентрации C_{60} . Например, в 50 об. % метаноле этот вклад составляет 81 ± 6 % для 4×10^{-7} М и 67 ± 5 % для 4×10^{-5} М раствора.
- 6) В 4×10^{-7} М растворе C_{60} резкий скачок происходит в узком интервале концентраций между 65 и 70 об. % метанола. Полученные результаты для концентрации фуллерена C_{60} 4×10^{-6} М скорее ближе к 4×10^{-7} М, чем для 4×10^{-5} М раствора.

Следует отметить, что в исследуемых разбавленных растворах фуллерена C_{60} критические значения относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = 19–20$ до 23 ($x_{CH_3OH} = 0.76–0.78$ и 0.845, соответственно) относятся к появлению агрегатов фуллерена C_{60} или, точнее, к исчезновению отдельных молекул. Данные значения существенно выше, чем критическое значение $\epsilon_r \approx 13$, определенное в работе Ната и др. [20, 78].

С другой стороны не только в 50 об. % метаноле ($x_{CH_3OH} = 0.724$), но и даже в 5 об. % метаноле ($x_{CH_3OH} = 0.122$), где ϵ_r определенно ниже 13, регулярно

обнаруживаются следы агрегатов в измерениях методом ДРС на рисунках 3.15а и 3.15в (см. также результаты электронной спектроскопии, представленные далее). Данные ДРС при малых добавках метанола к толуолу представляют особый интерес. При содержании метанола 1 об. % ($x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.026$) агрегаты не обнаруживаются, при этом результаты повторяются лучше, чем для растворов в чистом толуоле. При 30–60 об. % метанола подобная картина наблюдается только при концентрации фуллерена C_{60} 4×10^{-7} М.

Исходя из всего вышесказанного, по данным ДРС обнаруживается пороговый состав смешанного растворителя, где молекулярная растворимость достаточно высока. При более высоком содержании метанола (соответственно, при более высоких значениях ϵ_r) молекулы ассоциируют в достаточно большие агрегаты, а система становится полидисперсной. Когда состав смешанного растворителя приближается к чистому метанолу, размеры агрегатов становятся несколько меньше. Возможные признаки отдельных молекул могут теряться на фоне сильных сигналов больших агрегатов. Ниже указанного предела существуют преимущественно отдельные молекулы, сосуществующие с небольшой примесью коллоидных агрегатов.

3.4.2 Изменения электронных спектров поглощения в смешанных растворителях толуол–метанол

Параллельно с данными ДРС получили электронные спектры поглощения фуллерена C_{60} в системе толуол–метанол. Рисунок 3.16 иллюстрирует типичный характер спектров поглощения в смешанных растворителях. В данном случае использовали не только спектральный участок около $\lambda \approx 500\text{--}600$ нм, как это было сделано в работе Ната и др. [20], но и всю УФ и видимую область спектра. Явно видно, что в смешанном растворителе с содержанием CH_3OH от 30 до 50 об. %, где фракция агрегированных фуллеренов мала, имеются отчетливые отклонения основной полосы поглощения от той, которая проявляется в чистом толуоле.

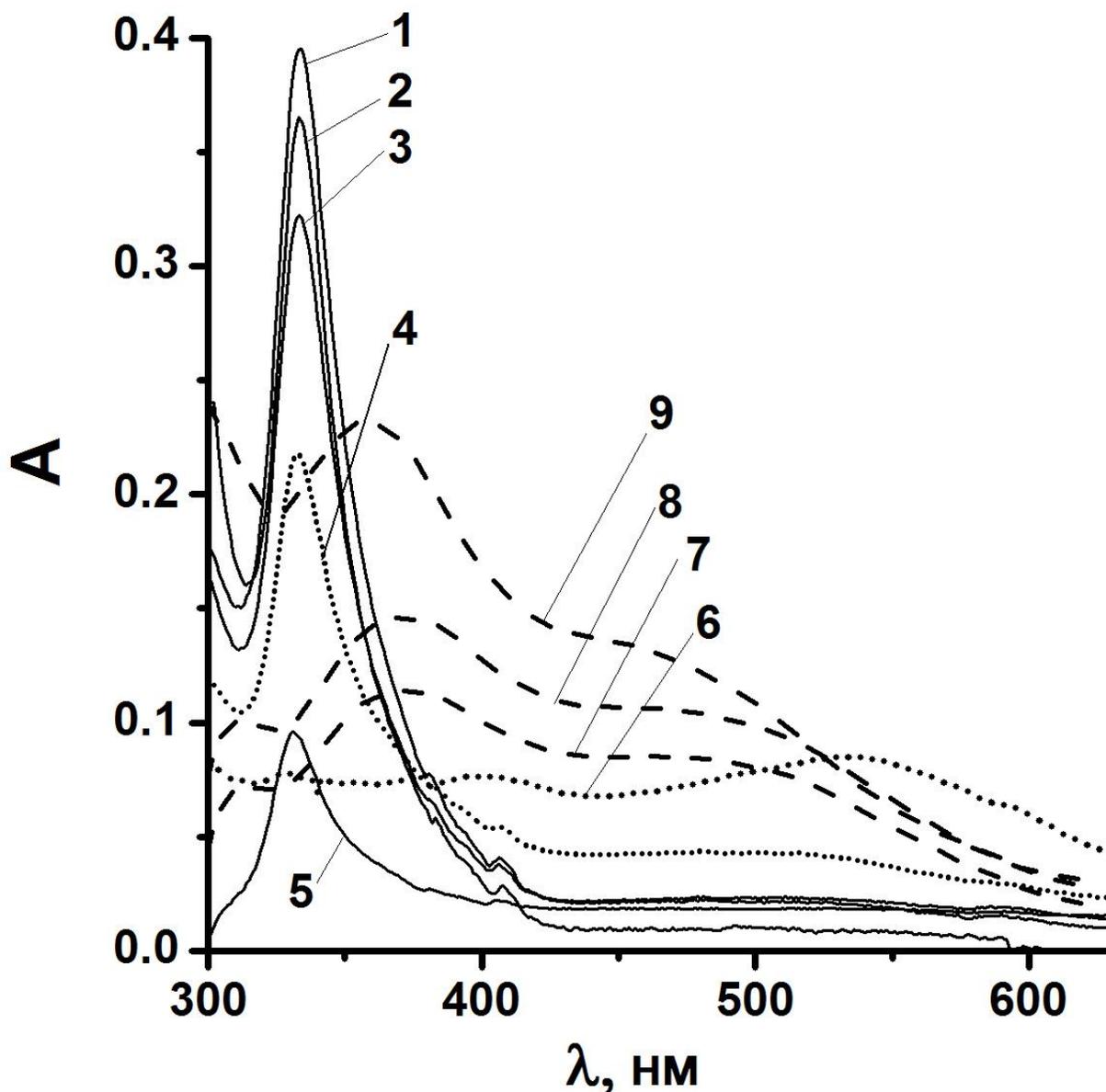


Рисунок 3.16 Спектры поглощения растворов C_{60} : 1 – в толуоле, 2 – в смешанном растворителе метанол–толуол с 30 об. % метанола, 3 – с 50 об. % метанола, 4 – с 70 об. % метанола, 5 – с 80 об. % метанола, 6 – с 90 об. % метанола, 7 – с 95 об. % метанола, 8 – с 97 об. % метанола, 9 – с 99 об. % метанола. Концентрация фуллерена составляла 6.8×10^{-6} М, оптическая длина 1.00 см, все измерения проводили при 25 °С.

В 70 об. % метанола, когда частицы молекулярного размера не обнаруживаются методом ДРС, полоса поглощения около 336 нм все еще присутствует, хотя ее интенсивность значительно ниже. Ранее уже был проиллюстрирован спектр фуллерена в смешанном растворителе бензол–ацетонитрил 1 : 1 по объему, который подобен спектру в бензоле, тогда как частицы молекулярного размера не наблюдаются в методе ДРС. Это дает основания полагать, что микроокружение молекул фуллерена, собранных в агрегаты, может все еще иметь ароматическую природу.

От 70 до 95 об. % метанола ($x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.860\text{--}0.980$) спектр коллоидной системы претерпевает заметные изменения. Поглощение без отчетливого максимума находится в соответствии с высокими значениями КПД и изменением размера частиц, который получен методом ДРС. В данном случае мелкие частицы не проявляются.

Наконец, форма спектра фуллерена C_{60} в диапазоне 95–99 об. % метанола ($x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.980\text{--}0.996$) становится близкой к спектру суспензии в метаноле [120], коллоидных растворов в этаноле [41], ацетонитриле, в некоторых смесях толуола с большим количеством ацетонитрила [16], фуллерена C_{60} в водных суспензиях [145] или агрегатов в воде, стабилизированных поверхностно-активными веществами [146]. В последнем случае, так же, как и в *N*-метилпирролидин-2-оне [39, 40, 137], спектр еще более сглажен и является монотонным, без каких-либо признаков максимума.

Спектр поглощения в видимой области в смешанных растворителях толуол–метанол при концентрации фуллерена 1.25×10^{-5} М дополнительно представлен на рисунке 3.17. Данный пример показывает, что даже в более разбавленных растворах, чем те, которые использовали Нат и др. [20], спектр в толуоле в диапазоне 450–650 нм не изменяется в присутствии 5 об. % спирта ($\epsilon_r = 3.9$), и только при 30 об. % содержании метанола ($x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.530$, $\epsilon_r = 11.5$) могут проявляться некоторые отличия. Это согласуется с критическим значением относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r \approx 12\text{--}14$ [20, 78].

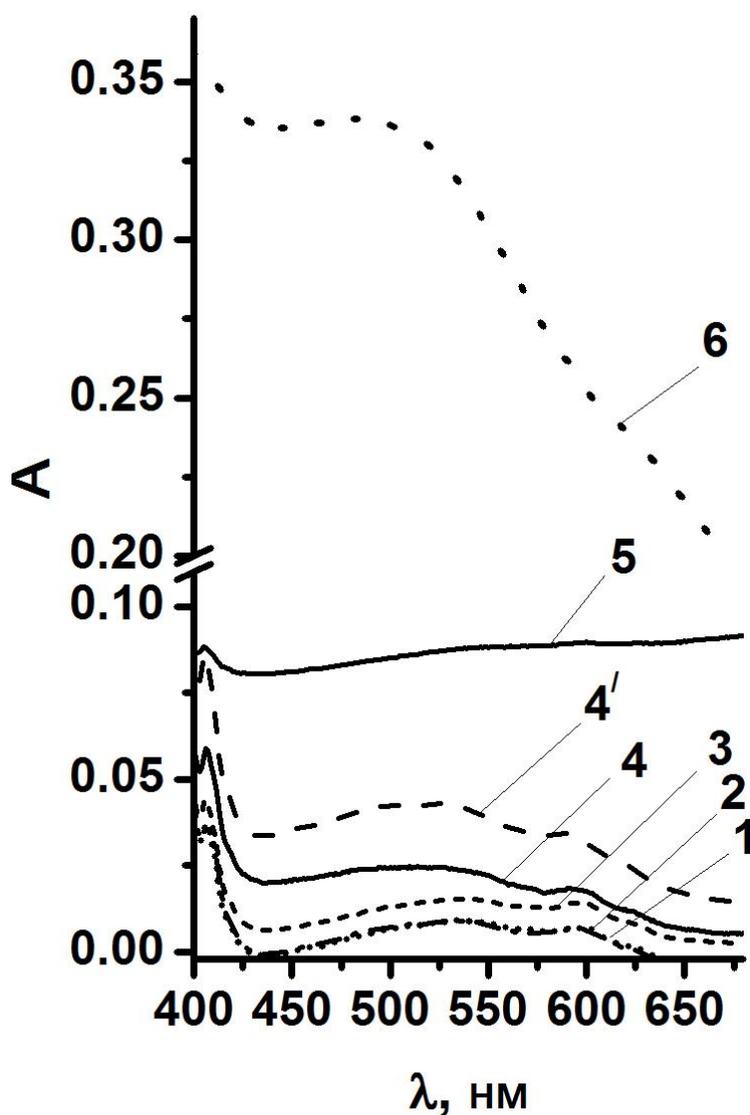


Рисунок 3.17 Спектр поглощения растворов C_{60} , с разным составом смешанных растворителей толуол–метанол: 1 – в чистом толуоле, 2 – с 5 об. % метанола, 3 – с 30 об. % метанола, 4 – с 50 об. % метанола, 4' – с 50 об. % метанола спустя 1 час, 5 – с 60 об. % метанола, 6 – с 95 об. % метанола. Все измерения проводили при $25^{\circ}C$ и $c(C_{60}) = 1.25 \times 10^{-5}$ М.

Однако при исследовании систем методом ДРС выявляются небольшие агрегаты даже при 5 об. % метанола (рис. 3.15а).

Следует отметить, что в работе Ната и др. опубликована критическая величина ε_r для агрегации C_{70} [78], которая намного выше, чем для C_{60} , а именно 27–31. Однако рабочие концентрации довольно низки, $(9–14) \times 10^{-5}$ М, вследствие небольшой растворимости C_{70} [78]. Для растворов C_{60} концентрация была выше: 1×10^{-4} М [20]. Это может служить причиной различий между критическими значениями ε_r для двух фуллеренов.

Важный вопрос заключается также и в методе оценки ε_r . Нат и др. [20, 78] рассчитали все эти величины для всех смешанных растворителей в предположении, что искомые ε_r являются результатом линейных комбинаций соответствующих величин для чистых растворителей, пропорциональных их объемным долям. Нами была проделана такая же процедура для систем толуол–метанол. Результаты приведены в таблице 3.4. К сожалению, соответствующие данные для 25 °С в литературе отсутствуют, но для 34–35 °С эти данные приблизительно на 4 единицы ниже рассчитанных для 25 °С. Для многих других смешанных растворителей подобные данные доступны. Так, для системы бензол–ацетонитрил 1 : 1 по объему экспериментальная величина $\varepsilon_r = 12.3$ заметно ниже, чем полученная по расчетам (19.5). Следовательно, критические величины ε_r , приведенные Натом и др. [20, 78], по-видимому, могут быть несколько завышенными.

Помимо величин ε_r для характеристики смешанных растворителей могут быть использованы также параметры сольватохромной полярности Райхардта [147], E_T (30). Используемые нами величины для системы толуол–метанол были взяты из литературы [147] и пересчитаны на нормализованные величины, E_T^N . Критический состав смешанного растворителя при мольной доле $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.763–0.780$ и 0.845 соответствуют $E_T^N = 0.676–0.782$ и $0.697–0.703$. В то же время, состав с ε_r , равным 13, в системе толуол–метанол характеризуется величиной $E_T^N = 0.63$ [148].

В некоторых системах растворы фуллерена склонны к старению. Однако после разбавления раствора C_{60} в $C_6H_5CH_3$ метанолом данные измерений ДРС достаточно стабильны, несмотря на возраст исходного раствора фуллерена в толуоле (свежеприготовленный, спустя 1 месяц или 7 месяцев). Напротив, в смесях толуола с ацетоном, как в 99 об. %, так и в 50 об. % $(CH_3)_2CO$ различия более отчетливы (рис. 3.18). Роль полярности проявляется также в смесях хороших растворителей с ацетоном и ацетонитрилом. Например, в смешанном растворителе бензол–ацетонитрил с 50 об. % CH_3CN ($\epsilon_r = 12.3$ [149]) отсутствуют отдельные молекулы во всех измерениях ДРС, хотя полоса поглощения при 336 нм подобна полосе в чистом C_6H_6 (см. выше). С другой стороны, молекулярные частицы C_{60} преобладают в аналогичных системах с ацетоном (рис. 3.18), где $\epsilon_r = 10.0$ [149]. В последнем случае вклад молекул C_{60} в рассеивающую интенсивность для растворов, приготовленных из исходных в толуоле, которые хранились 1 месяц или 7 месяцев, был равен 82 ± 6 % и 76 ± 7 %, соответственно (результат был усреднен по данным 32 экспериментов).

3.5 Сравнение спектров поглощения и размеров агрегатов C_{60} в метаноле и ацетонитриле

На рисунке 3.19 сопоставлены электронные спектры C_{60} в толуоле, ацетонитриле и метаноле. Наряду с типичными чертами спектров агрегатов C_{60} в полярных растворителях, отличающих их от спектров в толуоле и бензоле [9, 18, 40, 41], проявляются определенные различия в поглощении в спирте и нитриле.

Для органозоля в метаноле размер частиц в среднем составляет ≈ 300 нм (для распределения по числу частиц: 298 нм), а в ацетонитриле: ≈ 200 нм (для распределения по числу частиц: 190 нм).

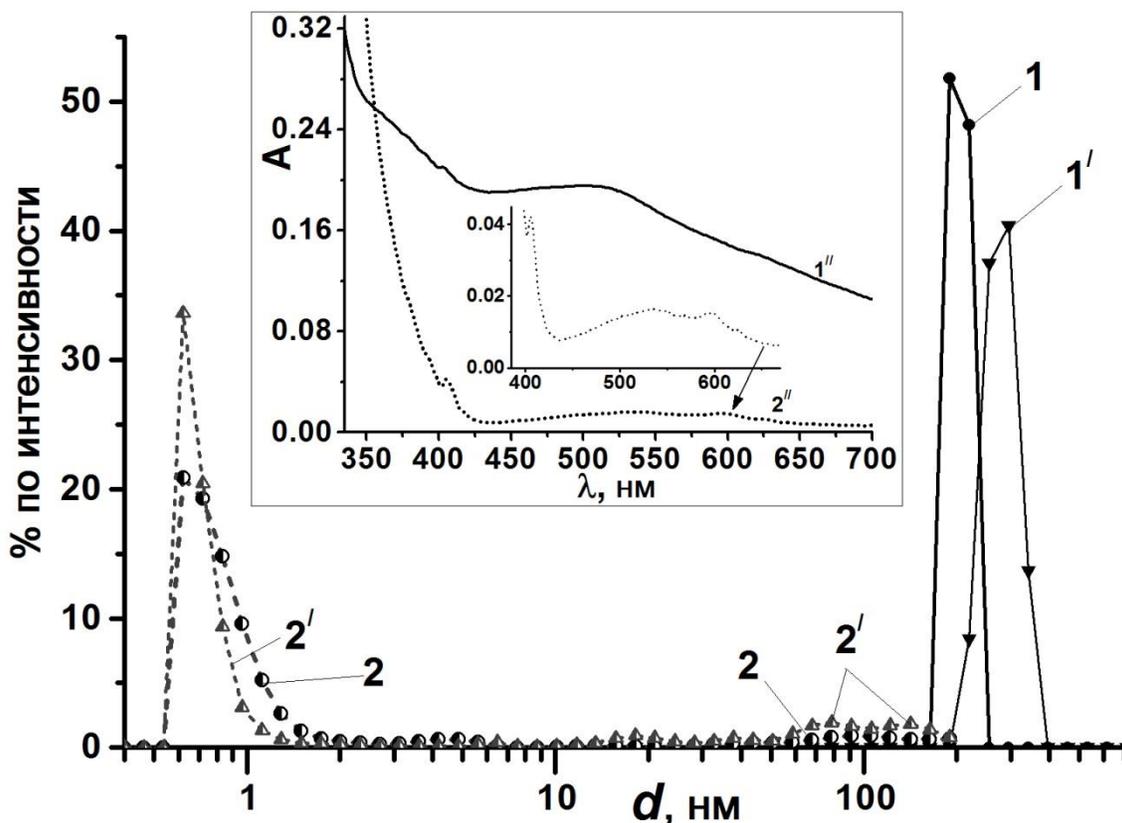


Рисунок 3.18 Распределение по интенсивности раствора фуллерена C_{60} в смесях толуол–ацетон: 1 – данные ДРС в 99 об. % ацетоне, исходный раствор в толуоле был приготовлен на 1 месяц раньше, 1' – такая же смесь, исходный раствор фуллерена в толуоле был приготовлен семью месяцами ранее, 2 – данные ДРС в 50 об. % ацетоне, исходный раствор C_{60} приготовлен месяцем ранее, 2' – такая же смесь, исходный раствор C_{60} в толуоле был приготовлен семью месяцами ранее. Вставка: спектр поглощения фуллерена C_{60} : 1'' – в 99 об. % ацетона, 2'' – в 50 об. % ацетона. Концентрация фуллерена была равна 4×10^{-6} М; все измерения проводили при 25 °С.

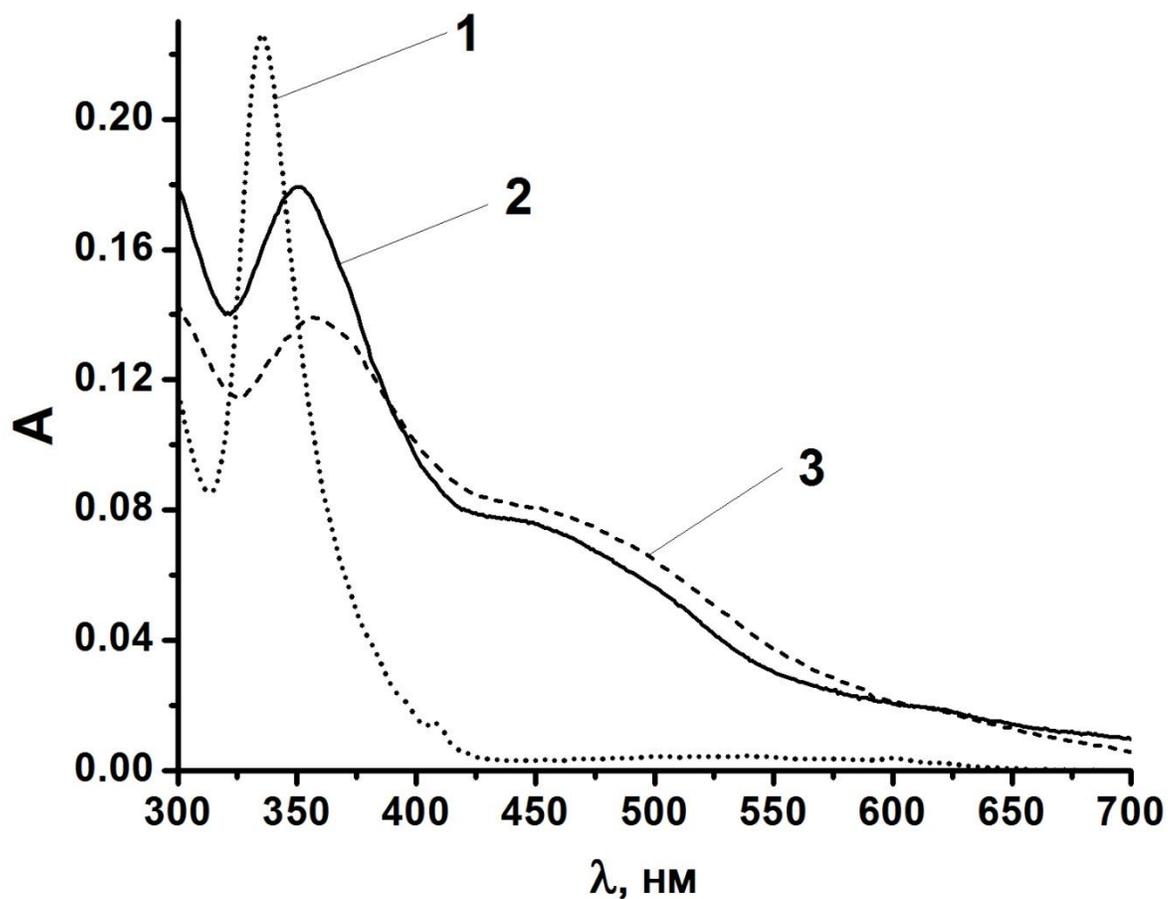


Рисунок 3.19 Спектры поглощения 4×10^{-6} М растворов фуллерена C_{60} : 1 – в толуоле, 2 – в ацетонитриле, 3 – в метаноле. В ацетонитриле и в метаноле содержание толуола было 1 об. %, длина поглощающего слоя 1.00 см.

Спектр в метаноле характеризуется более низкой интенсивностью поглощения вблизи главного максимума и несколько более высокой – в области от 400 до 600 нм.

Такое влияние размера частиц на электронный спектр поглощения находится в качественном согласии с данными Дегучи и др., полученными для гидрозолей C_{60} с размерами частиц 235 и 40 нм [29].

Более того, Дегучи и др. предложили уравнение, связывающее значение длины волны максимума поглощения с гидродинамическим диаметром частиц гидрозолей [29]:

$$\lambda_{\max} = 337.1 + 0.065 d_H \text{ (нм)} \quad (3.11)$$

Экспериментальные значения λ_{\max} в метаноле и ацетонитриле составляют 353–357 и 350 нм, в то время как рассчитанные по данному уравнению равны 356 и 349 нм, соответственно. Следовательно, данное уравнение применимо не только для гидрозолей.

Результаты работы опубликованы в [A2, A3, A5, A6, A7, A11].

3.6 Выводы к разделу 3

1. При использовании метода физической конденсации молекулы фуллерена C_{60} в ацетонитриле, метаноле, ацетоне и их смесях с бензолом и толуолом образуют отрицательно заряженные агрегаты размерами порядка 100–600 нм, о чем свидетельствуют данные динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии, электронных спектров поглощения и электрофореза.

2. Формирование агрегатов фуллерена C_{60} в смесях бензола или толуола с ацетонитрилом при соизмеримых концентрациях соразтворителей протекает в течение десятков минут и зависит от порядка смешения компонентов. Старение систем от нескольких дней до нескольких месяцев приводит к укрупнению частиц и изменению их электрокинетического потенциала.

3. Узкая критическая область составов смешанных растворителей, в которой происходит практически полное исчезновение отдельных молекул и доминируют агрегаты, регистрируется как с помощью электронных спектров поглощения, так и по данным динамического рассеяния света, и зависит от концентрации фуллеренов (от 4×10^{-7} до 4×10^{-5} М).

4. Так, в системе растворителей толуол–метанол при концентрациях C_{60} от 4×10^{-7} до 4×10^{-6} М, данная критическая область соответствует 67.5 об. % метанола (мольная доля = 0.84), в то время как при концентрации C_{60} , равной 4×10^{-5} М, уже при 60.0 об. CH_3OH (мольная доля = 0.80) отдельные молекулы уже не обнаруживаются.

5. Размер коллоидных агрегатов тем меньше, чем меньше концентрация фуллерена, и чем больше доля метанола в смеси с толуолом. Последнее подтверждает известное правило Фольмера о взаимосвязи размера частиц твердой дисперсной фазы с растворимостью соединения в данном растворителе.

6. Отрицательный заряд агрегатов в ацетонитриле имеет ион-радикальную природу, о чем свидетельствуют данные спектроскопии электроспрея и результаты применения ловушки радикалов.

РАЗДЕЛ 4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОАГРЕГАТОВ C₆₀ С КАТИОНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В АЦЕТОНИТРИЛЕ И СМЕСИ БЕНЗОЛ- АЦЕТОНИТРИЛ

4.1 Взаимодействие коллоидных частиц C₆₀ с электролитами в ацетонитриле

Использовалась рабочая концентрация коллоидных растворов 4×10^{-6} М. Растворы с более высокими концентрациями нестабильны.

Из измерений электрофоретической подвижности, u_e , можно сделать вывод о сильном влиянии электролитов на коллоидные частицы C₆₀, хотя эта экспериментальная процедура затруднена вследствие протекания коагуляции. Например, результаты электрофоретического титрования органозоля в ацетонитриле раствором NaClO₄ в том же растворителе (рис. 4.1) зависят от способа титрования. Медленная коагуляция происходит при любых концентрациях соли. Явление перезарядки, более характерное для многозарядных катионов, в той или иной степени наблюдается и для Na⁺.

Для того, чтобы интерпретировать данные в терминах теории ДЛФО, мы следовали рекомендациям ИЮПАК для более точного определения электрокинетического потенциала [150]. Значения ζ рассчитывались с помощью значений kr в изучаемом диапазоне ионных сил с использованием приближения Ошима для уравнения Генри [150, 151] (4.1).

$$\zeta = 1.5u_e\eta / \varepsilon_r \varepsilon_0 f \quad (4.1)$$

Коэффициент f , зависящий от обратной дебаевской длины κ , рассчитывается по уравнению (4.2).

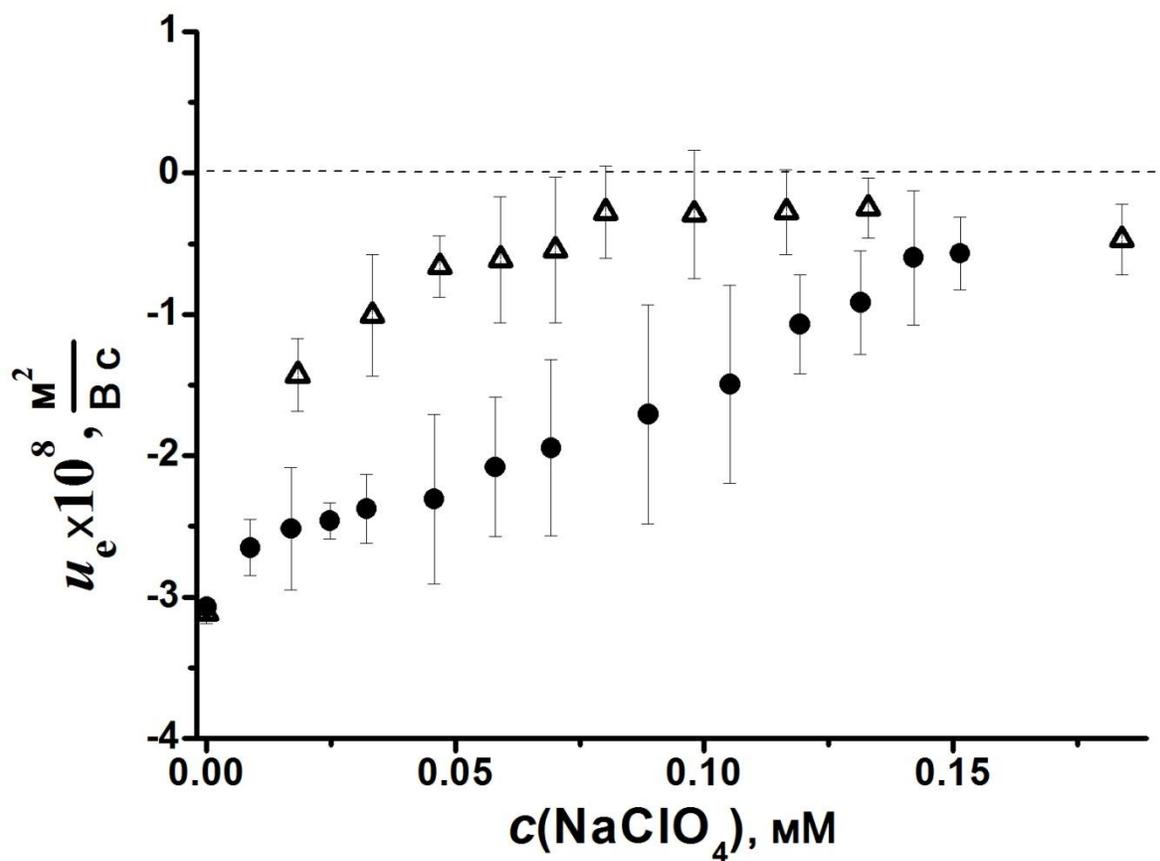


Рисунок 4.1 Электрофоретическое титрование 1.00 мл раствора фуллерена C_{60} с концентрацией 4×10^{-6} М в ацетонитриле 0.3 мМ раствором NaClO_4 . Процедура А (треугольники): раствор соли добавляли равномерно порциями по 0.06 мл в течение 115 мин, результирующий объем 1.80 мл; процедура Б (круги): порции по 0.03 мл добавляли в течение 170 мин, результирующий объем 2.02 мл.

$$f = 1 + 0.5 \left[1 + \frac{2.5}{\kappa r (1 + 2 \exp(-\kappa r))} \right]^{-3} \quad (4.2)$$

Значения u_e , которые использовались для расчетов, были выбраны из экспериментальных данных, полученных в условиях, когда размеры коллоидных частиц практически не изменялись.

Значение обратной дебаевской длины в ацетонитриле рассчитывали по уравнению (3.3). Для ацетонитрила это уравнение преобразуется в выражение (4.3):

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}} = 0.1535 \sqrt{I} \text{ нм}^{-1} \quad (4.3)$$

Результаты расчетов κr , u_e , f и ζ представлены в таблице 4.1. Эти и последующие значения ζ рассчитывались из значения зета-потенциала по Смолуховскому умножением их на $1.5/f$.

Литературные данные дают основания полагать полную диссоциацию перхлоратов натрия, кальция и бария в ацетонитриле [152-154] в пределах концентраций, которые используются в данной работе.

Логарифм константы образования иона LaClO_4^{2+} в этом растворителе равен 1.56 [155]. Для тетра-*n*-бутиламмоний перхлората, TБАСlO_4 , логарифм константы ассоциации ($\text{TБA}^+ + \text{ClO}_4^-$) равен 1.07 [151], следовательно, можно сделать вывод, что как TБАСlO_4 , так и цетилтриметиламмоний перхлорат, ЦТАСlO_4 , и *N*-цетилпиридиний перхлорат, ЦПСlO_4 , полностью диссоциируют в данных условиях, как и вышеуказанные неорганические электролиты.

Принимая во внимание вероятную коагуляцию в процессе титрования, значения ζ , собранные в таблице 4.1, были получены по другой методике, а именно, путем приготовления отдельных растворов. Измерения проводили спустя несколько минут после смешивания растворов без применения процедуры титрования. Данные подтверждают вероятную перезарядку коллоидных частиц, в частности, двухзарядными и трехзарядными катионами.

**Электрофоретические подвижности и зета-потенциалы коллоидных частиц
фуллера в присутствии однозарядных катионов**

Добавляемый электролит	kr	f	$u_e \times 10^8, \text{ м}^2/(\text{В с})$	$\zeta, \text{ мВ}$
Без электролитов	$\ll 1$	1.00		-47 ± 3
NaClO ₄ , мМ				
0.0030	0.930	1.03	-4.0 ± 0.3	-43 ± 2
0.0087	1.58	1.05	-3.78 ± 0.08	-40.6 ± 0.9
0.015	2.94	1.09	-2.88 ± 0.03	-31.1 ± 0.4
0.080	7.60	1.21	-1.22 ± 0.07	-13.1 ± 0.8 ¹
0.10	8.50	1.23	-0.36 ± 0.05	-3.8 ± 0.5 ¹
0.13	9.50	1.25	-0.16 ± 0.12	-1.8 ± 1.3 ¹
0.15	10.4	1.26	$+0.32 \pm 0.07$	$+3.6 \pm 0.7$ ¹
ТБАСlO ₄ , мМ				
0.25	8.68	1.23	-1.39 ± 0.10	-15.0 ± 1.1
ЦТАСlO ₄ , мМ				
0.25	7.14	1.20	-0.99 ± 0.09	-10.6 ± 1.0
ЦПСlO ₄ , мМ				
0.25	15.5	1.32	-2.50 ± 0.04	-26.8 ± 0.4
0.70	25.3	1.38	-0.6 ± 0.4	-7 ± 4
1.0	32.7	1.40	-0.4 ± 0.3	-4 ± 3
2.0	53.6	1.44	$+0.99 \pm 0.12$	$+10.7 \pm 1.2$
10	120	1.47	$+1.09 \pm 0.08$	$+11.7 \pm 0.9$

¹ Значения незначительно менялись во времени. Например, в 0.15–0.20 мМ растворе NaClO₄ значения ζ в течение первых минут отрицательны со средним значением -8.4 мВ.

Данные однозначно указывают на то, что помимо сжатия диффузной части двойного электрического слоя коллоидных частиц имеет место и нейтрализация поверхностного заряда вследствие адсорбции противоионов.

Перезарядка может проходить даже в случае однозарядных катионов, тогда как в метаноле (Раздел 6) перезарядка наблюдается только двух- и трехзарядными катионами.

Коагуляцию электролитами изучали по зависимостям размера коллоидных частиц (рис. 4.2) и дополнительно по зависимости поглощения в ультрафиолетовой области раствора фуллерена от времени (рис. 4.3).

При очень низких концентрациях электролитов коагуляция замедлена (рис. 4.4). Однако с возрастанием концентрации соли этот процесс ускоряется (рис. 4.5), и быстрая коагуляция проходит, когда концентрации достигают порогового значения. Эта концентрация называется порогом быстрой коагуляции, ПБК (см. Раздел 1.3).

Вдобавок к сжатию диффузной части, возрастание ионной силы приводит также к перезарядке. В более явном виде это проявляется при высоких концентрациях многозарядных катионов, но, вероятно, может происходить и при низких, когда общий заряд частиц отрицателен.

Наиболее вероятной причиной перезарядки можно назвать относительно слабую сольватацию катионов в ацетонитриле. Энергия Гиббса переноса из воды в CH_3CN существенно положительна для большинства неорганических катионов. Например, для H^+ и Na^+ данная величина ΔG_{tr} (вода–ацетонитрил) равна +44.8 и +11.9 кДж/моль, соответственно [156]. Для двухзарядных ионов металлов ΔG_{tr} около +30 кДж/моль. В то же время для органического катиона TBA^+ $\Delta G_{\text{tr}} = -32.0$ кДж/моль [156]. Таким образом, перезарядка не характерна для органических катионов, которые хорошо сольватированы в органическом растворителе.

Перезарядка может быть снижена или даже предотвращена введением соответствующего количества криптанда [2.2.2] (рис. 4.6 а) или дициклогексил-18-краун-6 (рис. 4.6 б).

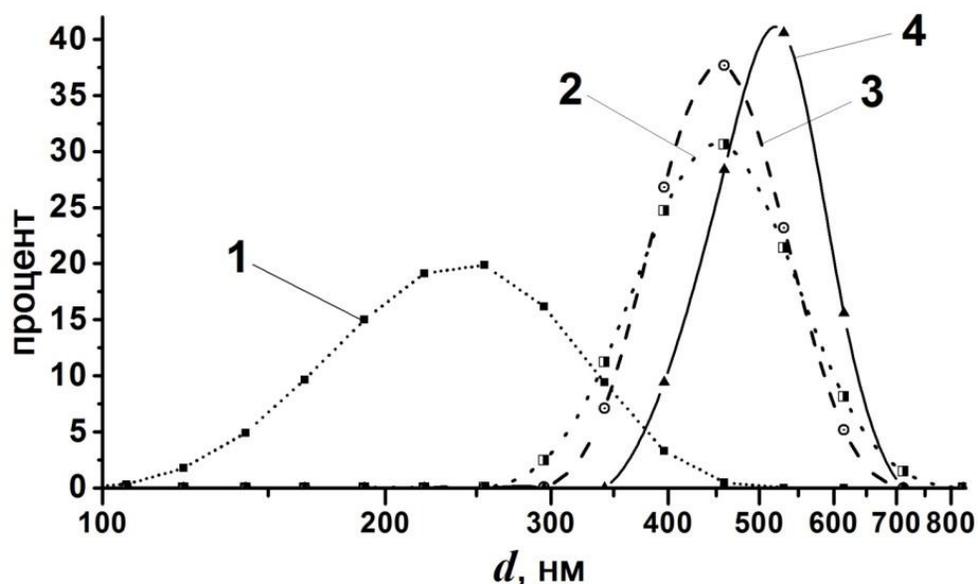


Рисунок 4.2 Распределение частиц по объему, полученное методом ДРС при 25 °С, концентрация фуллерена C_{60} 4×10^{-6} М: 1 – коллоидный раствор C_{60} в ацетонитриле (1 об. % толуола), 2 – с добавкой цетилпиридиний перхлората 0.25 мМ, 3 – с добавкой цетилпиридиний перхлората 1.0 мМ, 4 – с добавкой цетилпиридиний перхлората 2.0 мМ. Интервал времени между смешиванием компонентов и измерениями составлял 3 минуты.

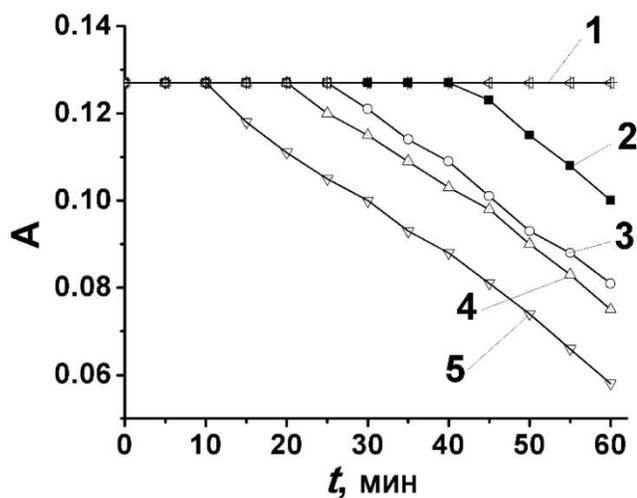


Рисунок 4.3 Зависимость поглощения 4.0×10^{-6} М раствора фуллерена в ацетонитриле при 333 нм от времени в присутствии $NaClO_4$: 1 – в чистом ацетонитриле без соли, 2 – 0.05 мМ, 3 – 0.10 мМ, 0.15 мМ, 0.20 мМ.

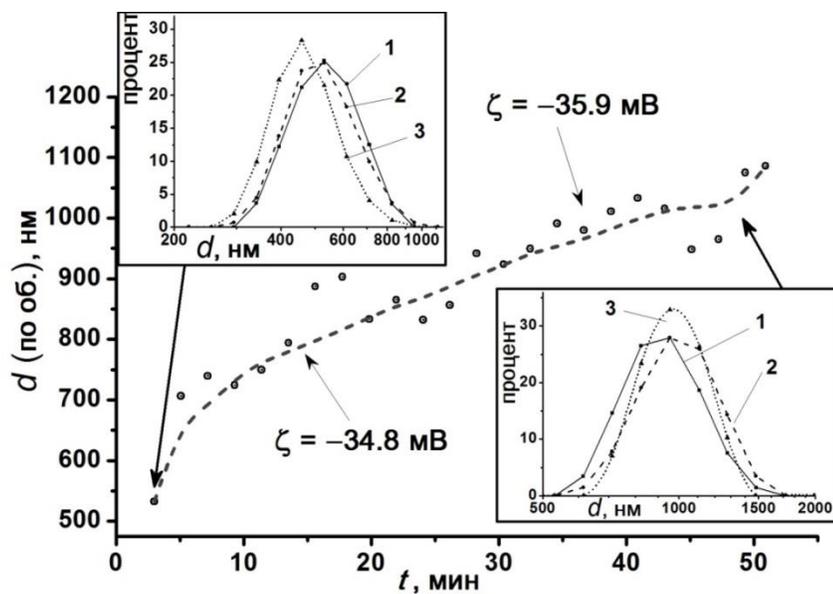


Рисунок 4.4 Медленная коагуляция золя C_{60} в ацетонитриле (с 1 об. % толуола) раствором 0.0036 мМ $La(ClO_4)_3$. Концентрация фуллерена составляла 4×10^{-6} М, при $25^\circ C$. Вставки: распределение частиц: 1 – по интенсивности, 2 – по рассеивающему объему, 3 – по числу частиц.

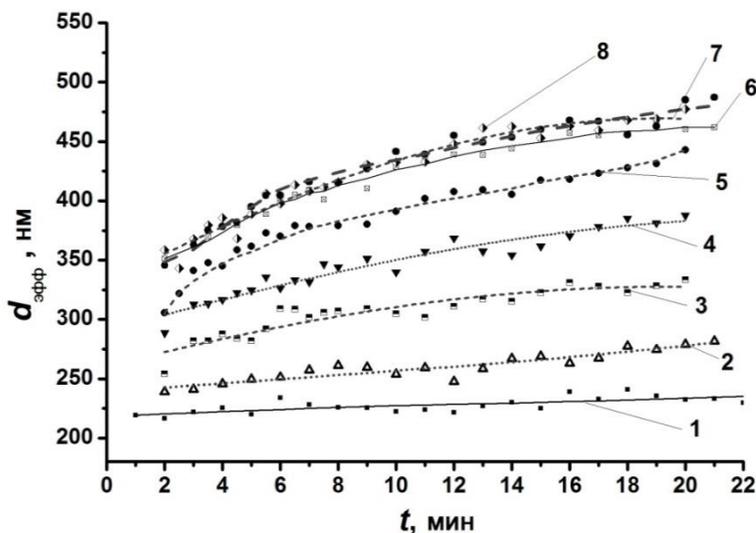


Рисунок 4.5 Зависимость эффективного диаметра частиц фуллерена C_{60} от времени: 1 – в ацетонитриле, и с $(n-C_4H_9)_4NClO_4$: 2 – 0.20 мМ, 3 – 0.25 мМ, 4 – 0.26 мМ, 5 – 0.29 мМ, 6 – 0.33 мМ, 7 – 0.40 мМ, 8 – 1.0 мМ. Значения $d_{\text{эфф}}$ – критерия изменения размеров частиц – определяли с помощью оборудования Brookhaven.

Макроциклические лиганды образуют комплексы с катионами металлов и, следовательно, повышают стабильность в объемной фазе.

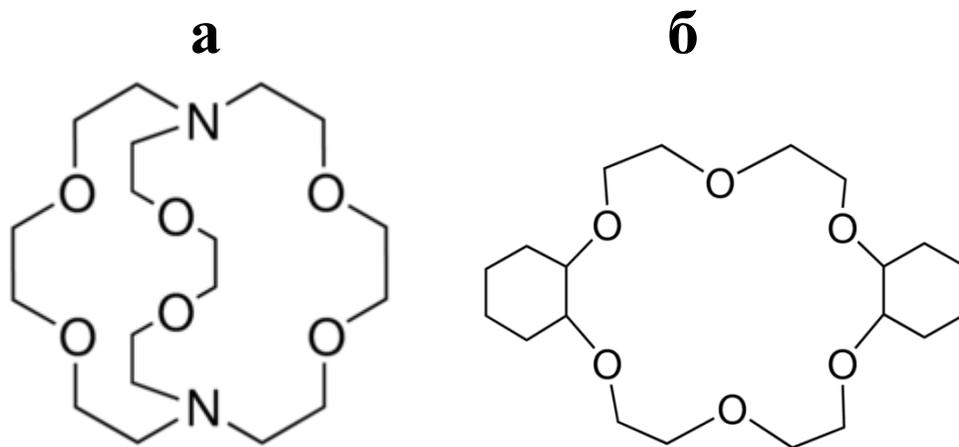


Рисунок 4.6 Молекулы макроциклических лигандов: а – криптанд [2.2.2], б – дициклогексил-18-краун-6

Значения kr , u_e , f и ζ для золь в присутствии многозарядных катионов представлены в таблице 4.2. При низких концентрациях солей получены неустойчивые данные. Например, в 0.01 мМ растворе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ значения ζ изменяются от -14 до $+10$ мВ в течение нескольких минут; в данном диапазоне концентраций происходит коагуляция.

Особенно следует отметить, что влияние $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ на коллоиды C_{60} намного больше, чем $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$. При этом коагуляция происходит при очень низких значениях концентраций $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и наблюдается перезарядка (рис. 4.7). Данный эффект можно объяснить более слабой сольватацией иона Ba^{2+} молекулами CH_3CN .

Электронные спектры поглощения органозолей в присутствии электролитов и спектр исходного коллоидного раствора представлены на рисунке 4.8.

Спектр в присутствии $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3$ практически совпадает со спектром золя без электролитов. Следует отметить, что концентрация данной соли при этом ниже ПБК, который равен 0.25 мМ (см. табл. 4.3).

Таблица 4.2

Электрофоретические подвижности и зета-потенциалы коллоидных частиц фуллерена в присутствии многозарядных катионов

Электролит	kr	f	$u_e \times 10^8, \text{ м}^2/(\text{В с})$	$\zeta, \text{ мВ}$
Ba(ClO₄)₂, мМ				
0.0025	3.86	1.12	-0.24 ± 0.01	-3.0 ± 0.1
0.0070	7.68	1.21	+1.7 ± 0.3	+20 ± 3
0.020	3.01	1.09	+2.78 ± 0.01	+29.9 ± 0.1
0.10	8.41	1.23	+2.46 ± 0.13	+27.5 ± 1.4
0.50	33.9	1.40	+2.43 ± 0.01	+24.3 ± 0.2
5.0	143	1.47	+1.39 ± 0.01	+14.8 ± 0.1
Ca(ClO₄)₂, мМ				
0.010	2.66	1.08	-1.3 ± 0.4	-14 ± 4 ¹
0.016	3.36	1.10	+2.05 ± 0.14	+22.1 ± 1.5
0.018	3.57	1.11	+2.70 ± 0.17	+29.1 ± 1.8
0.050	5.95	1.18	+2.31 ± 0.17	+24.9 ± 1.8
0.10	8.41	1.23	+2.06 ± 0.07	+22.1 ± 0.8
0.15	10.3	1.26	+3.1 ± 0.3	+33 ± 2
0.80	59.5	1.44	+3.0 ± 0.7	+32 ± 7
0.90	63.1	1.44	+3.6 ± 0.4	+38 ± 4
1.0	66.5	1.45	+1.9 ± 0.7	+21 ± 7
5.0	149	1.48	+1.8 ± 0.6	+19 ± 6
La(ClO₄)₃, мМ				
0.0036	6.09	1.18	-3.26 ± 0.15	-35.1 ± 1.6
0.15	10.9	1.27	+4.58 ± 0.13	+49.0 ± 1.4
La(NO₃)₃, мМ				
0.0002	0.590	1.02	-2.8 ± 0.3	-29 ± 3
0.0006	1.01	1.03	-0.8 ± 0.6	-9 ± 6
0.0010	1.31	1.04	-0.17 ± 0.15	-1.8 ± 1.6
0.0014	2.53	1.08	-0.40 ± 0.09	-4.3 ± 1.0

¹ Значения ζ плавно меняются от -14 до +10 мВ в результате перезарядки и коагуляции.

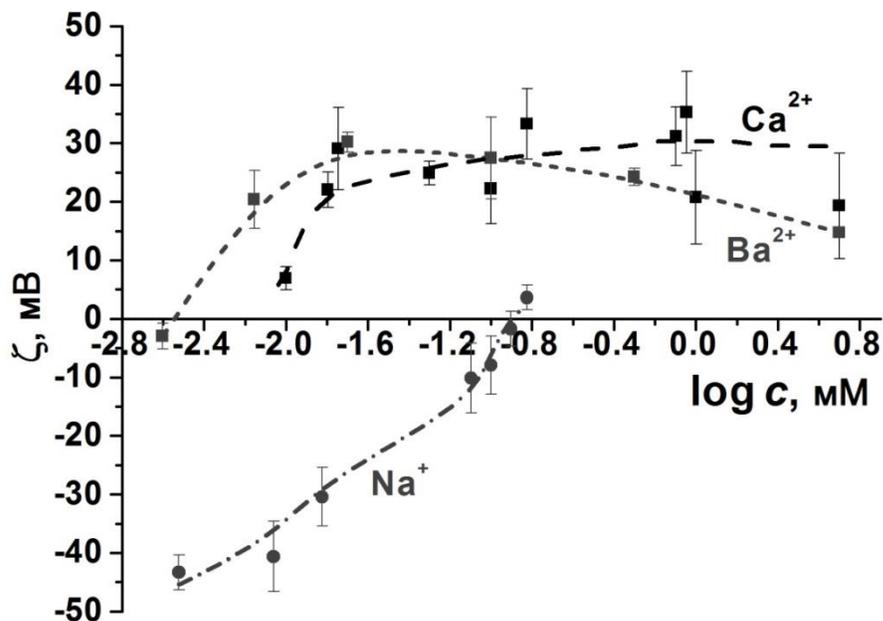


Рисунок 4.7 Перезарядка частиц фуллерена C_{60} в ацетонитриле ионами натрия, бария и кальция

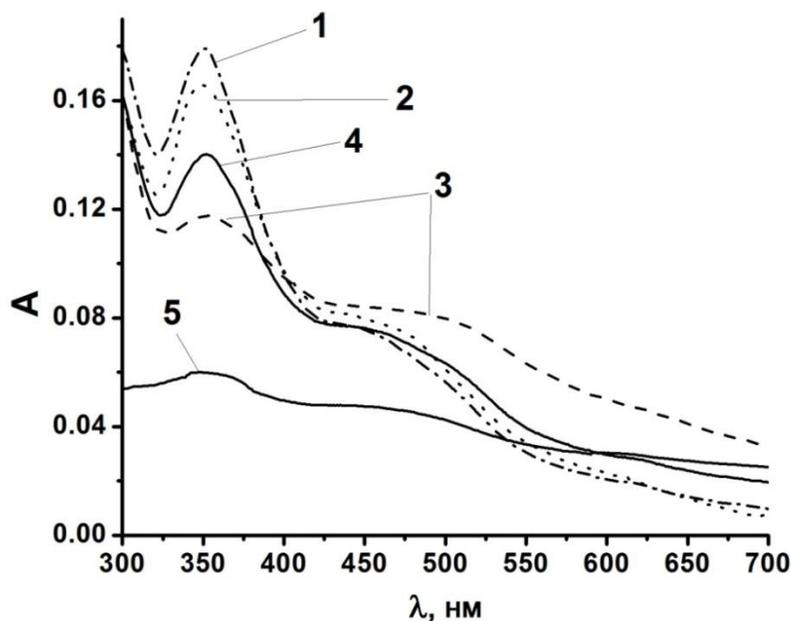


Рисунок 4.8 Спектры поглощения раствора фуллерена C_{60} 4×10^{-6} М при 25°C в ацетонитриле (10б. % толуола): 1 – без добавок солей, 2 – с добавкой 0.15 мМ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, 3 – 0.15 мМ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, 4 – 0.15 мМ HClO_4 , 5 – 0.30 мМ HClO_4 . Спектры измеряли спустя 3 минуты после приготовления соответствующих растворов.

Поглощение в УФ области перезаряженных частиц менее интенсивно, чем у исходного золя C_{60} в ацетонитриле.

Эндокомплексы металл–фуллерен описаны в литературе [157]. Особый интерес представляет комплекс $Li^+@C_{60}$ и его реакции в растворах [158, 159]. Некоторые металлы создают положительно заряженные комплексы из C_{60} и C_{70} при аргон-ионной бомбардировке фуллеренов, осажденных на металлическом субстрате [160], а разнообразные катионные формы фуллерена, включая (фуллерен) H^+ , могут возникать в газовой фазе [161]. В нашем случае взаимодействие катионов металлов с молекулами C_{60} в ацетонитриле может рассматриваться как разновидность экзо-комплексов. Для системы $Li^+ + C_{60}$ были опубликованы результаты теоретических расчетов, прогнозирующие дипольное взаимодействие, индуцированное перенесением заряда [162].

Перезарядка происходит даже в сильно разбавленных, по сравнению с раствором перхлората натрия (рис. 4.7), растворах кислот и перхлората кальция.

4.2 Перезарядка частиц фуллерена кислотами

Взаимодействие золя с хлорной кислотой происходит следующим образом: нейтрализация отрицательных поверхностных зарядов коллоидных частиц приводит к перезарядке, после чего – к коагуляции.

В чистом ацетонитриле значения pK_a хлорной и трифлатной кислоты равны 1.57 и 2.60, соответственно [163]. Эти электролиты также могут перезаряжать отрицательно заряженные коллоидные частицы фуллеренов в CH_3CN . Например, $\zeta = +29 \pm 7$ мВ при 0.15 мМ CF_3SO_3H и даже $+37 \pm 3$ мВ при этой же концентрации $HClO_4$. Как правило, перезаряженные кислотами коллоидные растворы C_{60} нестабильны во времени, частицы при этом возрастают. Но, в любом случае, ожидаемо не только протонирование $C_{60}^{2-} \rightarrow HC_{60}^- \rightarrow H_2C_{60}$, но также и образование катионов HC_{60}^+ или адсорбция ионов H_{sol}^+ на агрегатах фуллеренов в

этом катионо- и протофобном растворителе [164]. Подобные эффекты наблюдались в смеси бензола с ацетонитрилом.

Введение избытка [2.2.2] приводит к приближению ζ к нулю и росту размера частиц, поскольку протоны идут на протонирование криптана. Например, в присутствии 0.7 мМ [2.2.2] вышеупомянутое значение ζ в 0.15 мМ HClO_4 изменяется на отрицательное: -19 ± 7 мВ.

Также и слабые кислоты подвергают частицы перезарядке: введение 350 мМ уксусной кислоты в ацетонитриле приводит к изменению значения ζ с -30 мВ до $+8.4 \pm 0.4$ мВ и возрастанию частиц до ≈ 550 нм.

Кислотно-основные свойства фуллерена C_{60} и родственных соединений были изучены около двадцати лет назад. Хотя точные значения $\text{p}K_a$ определить трудно, опубликованные данные [165-167] позволяют предсказывать поведение молекул C_{60} и соответствующих анионов в присутствии кислот. Для C_{60}H_2 в ДМСО следующие оценки были получены Диязимбетовым и др. [166]: $\text{p}K_{a1} = 4.7$, $\text{p}K_{a2} = 16$. Клиффель и Бард [165] изучили кислотную диссоциацию радикалов в ДМСО. Они также сообщили о протонировании C_{60}^{2-} до C_{60}H_2 в ацетонитриле трифлатной кислотой с образованием стабильного оранжевого раствора [165].

В то время как протонирование анионов фуллерена является процессом ожидаемым, присоединение протона к нейтральным коллоидным агрегатам в безводном ацетонитриле достаточно неожиданно.

Хотя лишь несколько положительных зарядов связываются агрегатами молекул C_{60} , это может свидетельствовать об ассоциации протонов с молекулами фуллеренов или адсорбции ионов лиония CH_3CNH^+ . Во всяком случае эта проблема должна быть рассмотрена в дальнейшем, принимая во внимание, что протонированные катионные формы фуллеренов были раньше получены либо во взаимодействии с суперкислотами [168], или в концентрированной H_2SO_4 [169].

Поскольку вода тоже может быть источником протонов, необходимо рассмотреть влияние H_2O на коллоидные частицы C_{60} .

4.3 Влияние воды

Введение 2–3 об. % воды в коллоидный раствор фуллерена как в ацетонитриле, так и в смеси бензол–ацетонитрил приводит к стремительному снижению зета-потенциала до нуля и к росту размеров агрегатов, причем КПД приближается к единице. Для золя, приготовленного по методу Дегучи и Мураи [57], наблюдается такая же картина. Очевидной причиной такого эффекта является гидролиз анионов: $\text{C}_{60}^{2-} \rightarrow \text{HC}_{60}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_{60}$.

Принимая во внимание неизбежное присутствие малых примесей воды даже в хорошо осушенном растворителе (в нашем случае ацетонитрил содержал 0.005% воды, по данным потенциометрического титрования реактивом Фишера), по крайней мере первая ступень протонирования не может быть исключена: $\text{C}_{60}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_{60}\text{H}^- + \text{HO}^-$. Поскольку гидроксильный ион плохо сольватирован в ацетонитриле, это усложняет смещение равновесия вправо.

Добавление значительно бóльших количеств воды было рассмотрено выше. Другой путь, ведущий к протонированию, может быть осуществлен через дополнительное влияние CO_2 , но CH_3CN как растворитель неблагоприятен для существования анионов HCO_3^- с локализованным зарядом.

Зато в присутствии катионов металлов, особенно многозарядных, анионы HO^- и HCO_3^- могут быть стабилизированы в виде ионных ассоциатов. Это повышает возможность смеси воды и CO_2 генерировать протоны и может быть даже предложено как возможный механизм перезарядки агрегатов C_{60} в присутствии перхлоратов металлов. С другой стороны, следует учитывать, что при перезарядке агрегатов кислотами в CH_3CN возникающая коллоидная система

менее стабильна во времени, чем в случае перезарядки солями $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$.

Дальнейшее увеличение концентрации солей приводит к коагуляции перезаряженных, т.е. катионных частиц вследствие сжатия диффузной частиц двойного электрического слоя.

4.4 Значения порогов быстрой коагуляции

4.4.1 Золь фуллерена в ацетонитриле

Рисунки 4.5, 4.9, 4.10 отражают возрастание размеров частиц во времени. Данные кривые были обработаны с использованием функции Фукса, W (ур. (4.4)).

$$W = \frac{k_{\text{rapid}}}{k} = \frac{[(\partial r / \partial t)_{t \rightarrow 0}]_{\text{rapid}}}{(\partial r / \partial t)_{t \rightarrow 0}} \quad (4.4)$$

Здесь k и k_{rapid} являются константами скорости медленной и быстрой коагуляции, соответственно. Для экстраполяции $\partial r / \partial t$ на нулевое время использовали начальные линейные участки кривых. Затем была построена зависимость обратной функции Фукса, или коэффициента эффективности взаимодействия, от логарифма концентрации электролита (в мМ). Значение ПБК соответствует началу плато (рис. 4.11).

Определенные таким образом значения ПБК собраны в таблице 4.3. ПБК были получены с неопределенностью $\pm 20\%$. Различие между данными для одно- и двухзарядных катионов подчиняется правилу Шульце–Гарди. Более высокое значение ПБК для органических катионов по сравнению с ионом Na^+ можно объяснить более выраженной нейтрализацией отрицательного заряда коллоидных частиц ионами натрия (табл. 4.1).

Значение ПБК для иона Ba^{2+} на порядок ниже, чем для Ca^{2+} .

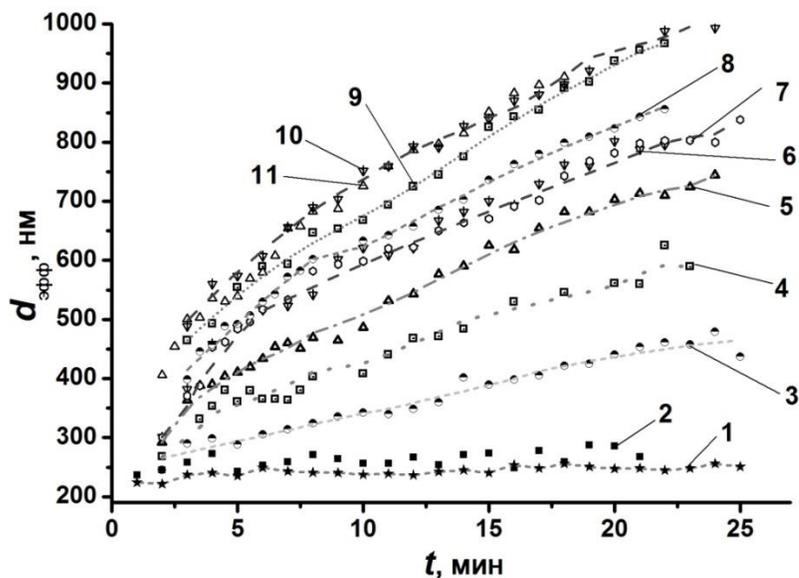


Рисунок 4.9 Зависимость эффективного диаметра от времени для раствора C_{60} : 1 – в ацетонитриле, и с добавками $Ba(ClO_4)_2$: 2 – 0.0003 мМ, 3 – 0.0006 мМ, 4 – 0.0008 мМ, 5 – 0.001 мМ, 6 – 0.002 мМ, 7 – 0.01 мМ 8 – 0.05 мМ, 9 – 0.1 мМ, 10 – 0.2 мМ, 11 – 0.5 мМ.

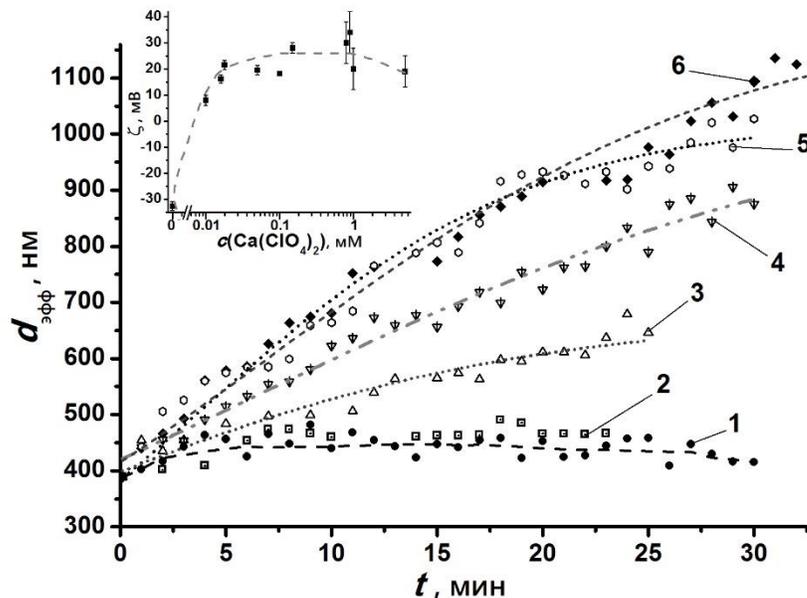


Рисунок 4.10 Зависимость эффективного диаметра частиц от времени для раствора C_{60} , $c = 4 \times 10^{-6}$ М в ацетонитриле с добавками $Ca(ClO_4)_2$: 1 – 0.15 мМ, 2 – 0.80 мМ, 3 – 0.90 мМ, 4 – 1.0 мМ, 5 – 5.0 мМ, 6 – 15 мМ. Вставка: перезарядка золя фуллерена $Ca(ClO_4)_2$. ПБК₂ ≈ 1.0 мМ.

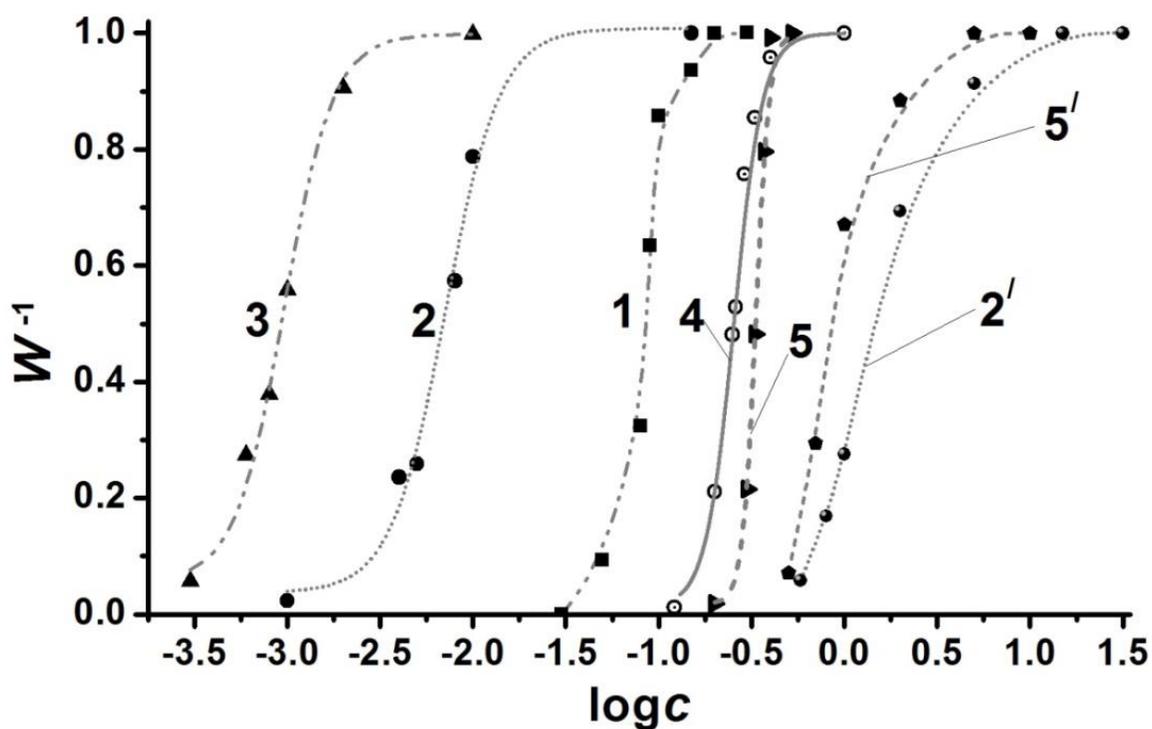


Рисунок 4.11 Зависимость эффективности взаимодействия коллоидных частиц W^{-1} в ацетонитриле от логарифма концентрации электролитов, выраженной в мМ, для первого порога коагуляции: 1 – NaClO_4 , 2 – $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, 3 – $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, 4 – $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, 5 – $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{ClO}_4$, для второго порога коагуляции: 2' – $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, 5' – $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{ClO}_4$. Зависимости для двух порогов коагуляции рассматривали как отдельные серии.

Таблица 4.3

Значения ПБК для перхлоратов, определенные по функции Фукса

Катион	Na^+	TBA^+	ЦТА^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}
ПБК, мМ	0.2	0.5	0.47	0.03	0.003

Данный эффект объясняется более сильной адсорбцией первого катиона на поверхности коллоидных частиц, что приводит к более сильной перезарядке (табл. 4.2). Другой интересной особенностью является временная стабилизация золя высокими концентрациями $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ как результат существенной перезарядки. Это явление известно под названием «зоны коагуляции». Следует отметить, что перезаряженные частицы больше по размерам, чем исходного золя.

Дальнейший рост концентрации соли приводит к коагуляции вследствие сжатия диффузной частиц двойного электрического слоя вокруг положительно заряженных частиц. Значение второго порога коагуляции определили также по функции W^{-1} , оно равно 13 мМ. Более того, в исследованиях с ЦТАClO_4 наблюдается подобный эффект, второе значение ПБК равно 5 мМ (рис. 4.11).

Явление перезарядки отрицательно заряженных агрегатов C_{60} проявляется в ацетонитриле, его смесях с бензолом, метанолом, тогда как в случае гидрозолей данный эффект не характерен. Причиной этого может служить сильная гидратация неорганических катионов в воде. В случае катиона ЦТА^+ в воде значение ПБК низкое, но в диапазоне концентраций ЦТАBr $\text{ПБК} < c < \text{ККМ}$ [101] (критическая концентрация мицеллообразования) гидрозоль C_{60} стабилизирован. Этот эффект происходит вследствие образования бислоев ЦТАBr на поверхности коллоидных частиц, по аналогии с поведением коллоидных растворов кремнезема при соответствующей концентрации ЦТАBr в воде.

Хоть явление перезарядки было неоднократно проверено и воспроизведено, оно требует дальнейшего исследования. Например, частицы, перезаряженные кислотами, не так стабильны, чем перезаряженные ионами Ca^{2+} и La^{3+} (рис. 4.12), а эффект макроциклического лиганда для $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ выраженный слабее, чем для $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$. Более того, использование $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ вместо перхлората при тех же концентрациях приводит к менее выраженной перезарядке и вызывает коагуляцию.

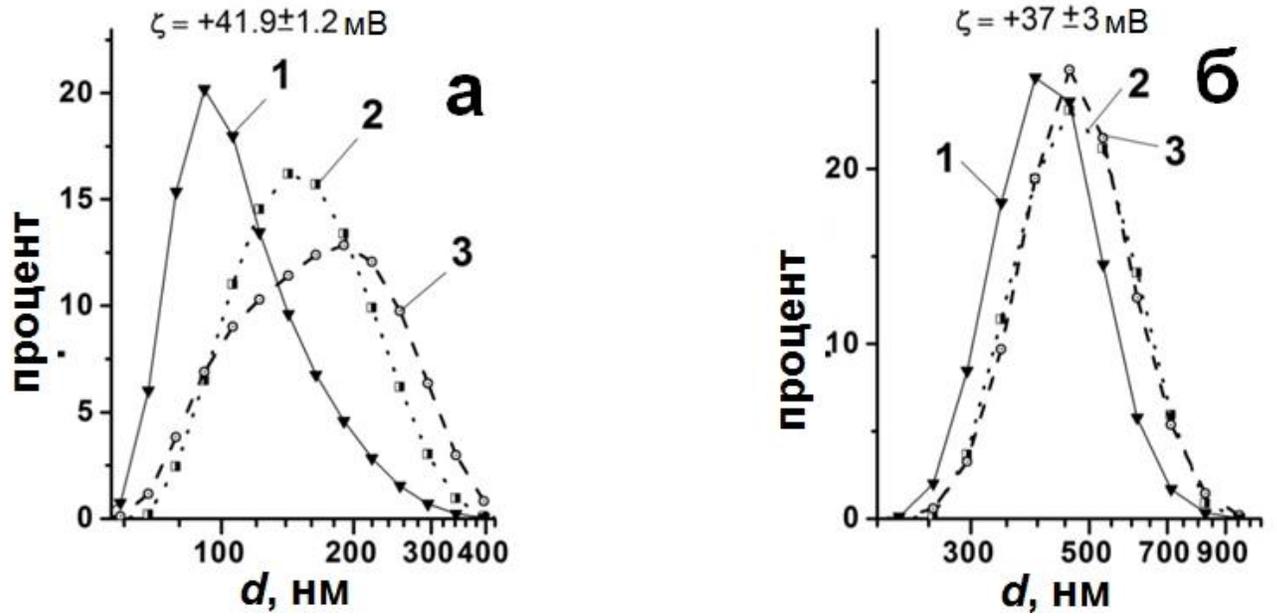


Рисунок 4.12. а) Перезарядка свежеприготовленного золя C_{60} ($4.0 \times 10^{-6} \text{ М}$) в ацетонитриле, $0.148 \text{ мМ La}(\text{ClO}_4)_3$; КПД = 0.135 ± 0.044 . б) То же с 0.15 мМ HClO_4 ; КПД = 0.308 ± 0.004 . (1 – по числу частиц, 2 – по интенсивности, 3 – по рассеивающему объему).

4.4.2 Коагуляция золя фуллерена в смеси бензол–ацетонитрил

Пороги коагуляции для раствора фуллерена $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-5}$ М в смеси бензол–ацетонитрил с мольной долей ацетонитрила $x_{CH_3CN} = 0.63$ ($\epsilon_r = 12$ [149]), определенные методом спектрофотометрии, представлены в таблице 4.4.

Как и в случае золя в ацетонитриле выполняется правило Шульце–Гарди. Но, в отличие от ацетонитрила, сами значения ПБК в смеси выше вследствие неполноты диссоциации солей [152-154].

Таблица 4.4

Значения ПБК, мМ [\pm (10–25) %] для золь фуллерена C_{60} в смесях арен–ацетонитрил по данным спектрофотометрии¹

Электролит	Бензол – ацетонитрил, 1 : 1 (об.)	Ацетонитрил с 6.6 об. % бензола	Ацетонитрил с 1 об. % толуола
C_{60} , М:	4.02×10^{-5}	3.96×10^{-5}	4.0×10^{-6}
$NaClO_4$	1.00	0.2	0.15 (0.2)
$HClO_4$	0.80	0.15	0.14
$(n-C_4H_9)_4NClO_4$	0.50	–	0.23 (0.5)
$(n-C_{16}H_{33})(CH_3)_3NClO_4$	0.50	–	0.25 (0.47)
$Ca(ClO_4)_2$	0.11	–	0.016 (0.03)
$La(ClO_4)_3$	0.016	0.003	0.0068

¹ Измерения при $\lambda = 333$ нм. Значения ПБК, зарегистрированные спустя 40 мин, ниже в 1.3–1.7 раза. В скобках указаны значения ПБК, полученные методом Фукса из данных по ДРС.

Данные ПБК, полученные спектрофотометрически, несколько отличаются от таковых, полученных методом ДРС (табл. 4.4). Этот факт объясняется очень низкими концентрациями золя и разными методиками определения и обработки результатов.

Результаты работы опубликованы в [A1, A5, A6, A8, A9].

4.5 Выводы к разделу 4

1. Электролиты оказывают сильное влияние на состояние наноагрегатов C_{60} в ацетонитриле: наряду с экранированием поверхностного заряда происходит перезарядка, особенно заметная в присутствии двух- и трехзарядных неорганических катионов, а также коагуляция.

2. Коагуляция под действием перхлоратов металлов и органических катионов происходит в соответствии с правилом Шульце–Гарди.

3. В присутствии ионов Ba^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} заряд частиц изменяется с отрицательного на положительный, причем значения зета-потенциала изменяются от -47 до $+49$ мВ в ацетонитриле. Причиной является слабая сольватация катионов, что подтверждается восстановлением отрицательного заряда после введения краун-эфира и криптанда [2.2.2], связывающего катионы металлов в устойчивые комплексы.

4. Перезарядка частиц приводит в некоторых случаях к появлению второго порога коагуляции (т.н. «зон коагуляции»), причем коагулируют уже перезаряженные, т.е. положительно заряженные частицы. Влияние кислот $HClO_4$ и CF_3SO_3H также сводится к перезарядке частиц и коагуляции и носит характер кислотно-основного взаимодействия. Сходный характер носит влияние воды на золь C_{60} в ацетонитриле.

РАЗДЕЛ 5

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОЗОЛЕЙ C_{60} В АЦЕТОНИТРИЛЕ ДИСПЕРГАЦИОННЫМ МЕТОДОМ И ИХ СВОЙСТВА

5.1 Приготовление и характеристика органозоля

Различают два метода получения дисперсных систем: конденсационный и диспергационный. Все, что было ранее изложено в разделах 3 и 4, относилось к коллоидным растворам фуллерена, полученным конденсационным методом. В данном разделе представлены результаты исследования дисперсий фуллеренов (суспензий), полученных методом Дегучи [115].

Процедура приготовления по Дегучи и Мукаи [29, 57] была нами многократно воспроизведена. Навеску фуллерена C_{60} 2–3 мг растирали в агатовой ступке в течение 5 минут. После добавления 15–20 мл ацетонитрила систему обрабатывали ультразвуком с мощностью 50 Вт в течение от 40 до 240 минут. Далее, отделяли от жидкости декантированием нерастворимый осадок.

Полученный раствор изучали методом просвечивающей электронной микроскопии и динамического рассеяния света. Примеры фотографий ПЭМ представлены на рисунке 5.1. Частицы, как правило, более монолитны по сравнению с золев, полученным разбавлением раствора фуллерена C_{60} в толуоле ацетонитрилом (Раздел 3). Результаты измерений методом ДРС представлены на рисунке 4.2. Как правило, размер частиц в некоторой степени зависит от условий обработки ультразвуком (табл. 5.1). Если обработка проходит с длительными перерывами, а не непрерывно, то наблюдаются более крупные частицы. Коллоидные частицы при этом заряжены отрицательно, хотя значение ζ -потенциала варьирует в зависимости от условий и общего времени обработки ультразвуком.

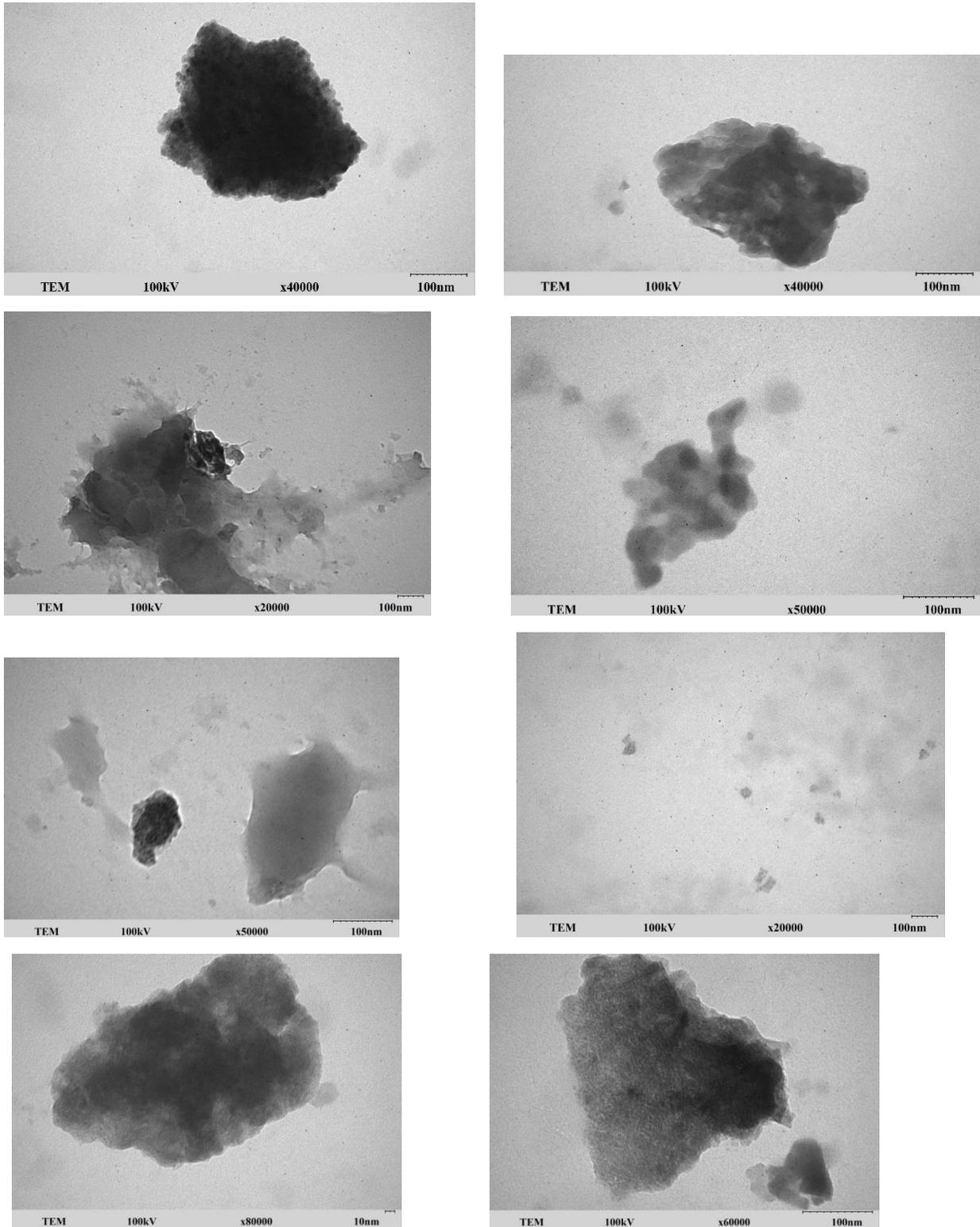


Рисунок 5.1 Результаты ПЭМ коллоидных растворов фуллеренов C₆₀, полученных диспергационным методом по Дегучи, после разбавления исходного раствора ацетонитрилом в три раза и испарения растворителя.

Данные ПЭМ и ДРС согласуются с опубликованными результатами Дегучи, где размер частиц в ацетонитриле составлял 229 нм [57] (табл. 5.1).

Условия озвучивания в значительной мере влияют на характеристики коллоидных частиц (табл. 5.1).

Например, если озвучивание длится 8–16 минут, то система содержит не только частицы размером 100–300 нм, но также и более крупные размером до нескольких микрометров, которые присутствуют в жидкой среде и на следующий день, даже после дополнительной обработки ультразвуком. С другой стороны, после 40 мин озвучивания таких крупных агрегатов не образуется. Среднее значение зета-потенциала по Смолуховскому семи независимо приготовленных коллоидных растворов составляет $\zeta = -31 \pm 12$ мВ, в то время как для золя после 40 мин озвучивания $\zeta = -30 \pm 2$ мВ (в этом разделе значения зета-потенциала приведены по Смолуховскому).

Спектры поглощения коллоидных растворов, полученных диспергационным методом, монотонны и не имеют выраженного максимума (рис. 5.3а).

Для оценки концентрации исходный коллоидный раствор разбавили в 10 раз бензолом, а затем, спустя неделю, измерили спектр в УФ диапазоне (рис. 5.3б). По значению поглощения в максимуме спектра поглощения при 334 нм провели расчет концентрации, используя молярный коэффициент поглощения $64.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$, определенный при 335 нм в чистом бензоле (Раздел 3). Этот способ применял Дегучи, используя вместо бензола толуол. В результате оказалось, что общая концентрация фуллерена составила 3.06×10^{-5} М. Для дальнейшего изучения исходный раствор разбавляли ацетонитрилом.

5.2 Происхождение отрицательного заряда коллоидных частиц

В противоположность гидрозолям, где отрицательный заряд коллоидных частиц скорее всего обусловлен адсорбцией ионов HO^- , которая усилена локализованным гидролизом [9, 119], в ацетонитриле такой процесс, при котором адсорбировались бы ионы CH_2CN^- , менее вероятен.

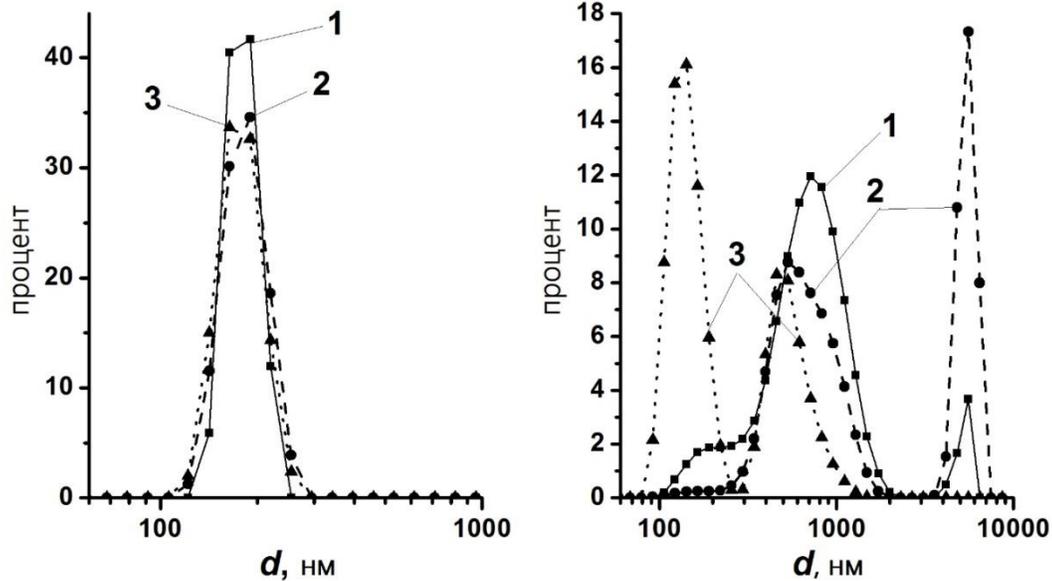


Рисунок 5.2 Типичные распределения частиц по размерам по методу ДРС. Слева: раствор, обработанный в течение 1.5 часа ультразвуком. Справа: после 8 мин обработки ультразвуком. 1 – распределение по интенсивности, 2 – по рассеивающему объему, 3 – по числу частиц.

Таблица 5.1

Характеристика коллоидного раствора S_{60} в ацетонитриле

Параметр	Номер эксперимента				
	I	II	III	IV	V
d (по числу частиц), нм	273 ± 5	194 ± 4	196 ± 4	200 ± 3	179 ± 12
d (по рассеивающему объему), нм	296 ± 8	204 ± 6	247 ± 6	221 ± 4	184 ± 13
d (по интенсивности), нм	280 ± 6	197 ± 5	218 ± 3	208 ± 3	180 ± 12
КПД	0.264 ± 0.009	0.297 ± 0.029	0.219 ± 0.012	0.183 ± 0.007	0.483 ± 0.037
ζ по Смолуховскому, мВ	-31 ± 1	-28 ± 3	-41.9 ± 0.2	-31 ± 4	-29.3 ± 0.6
ζ по Генри, мВ	-47 ± 1	-42 ± 3	-62.9 ± 0.2	-47 ± 4	-44.0 ± 0.6
Время и режим обработки ультразвуком	60 мин, с 7 интервалами	40 мин	240 мин	90 мин	90 мин

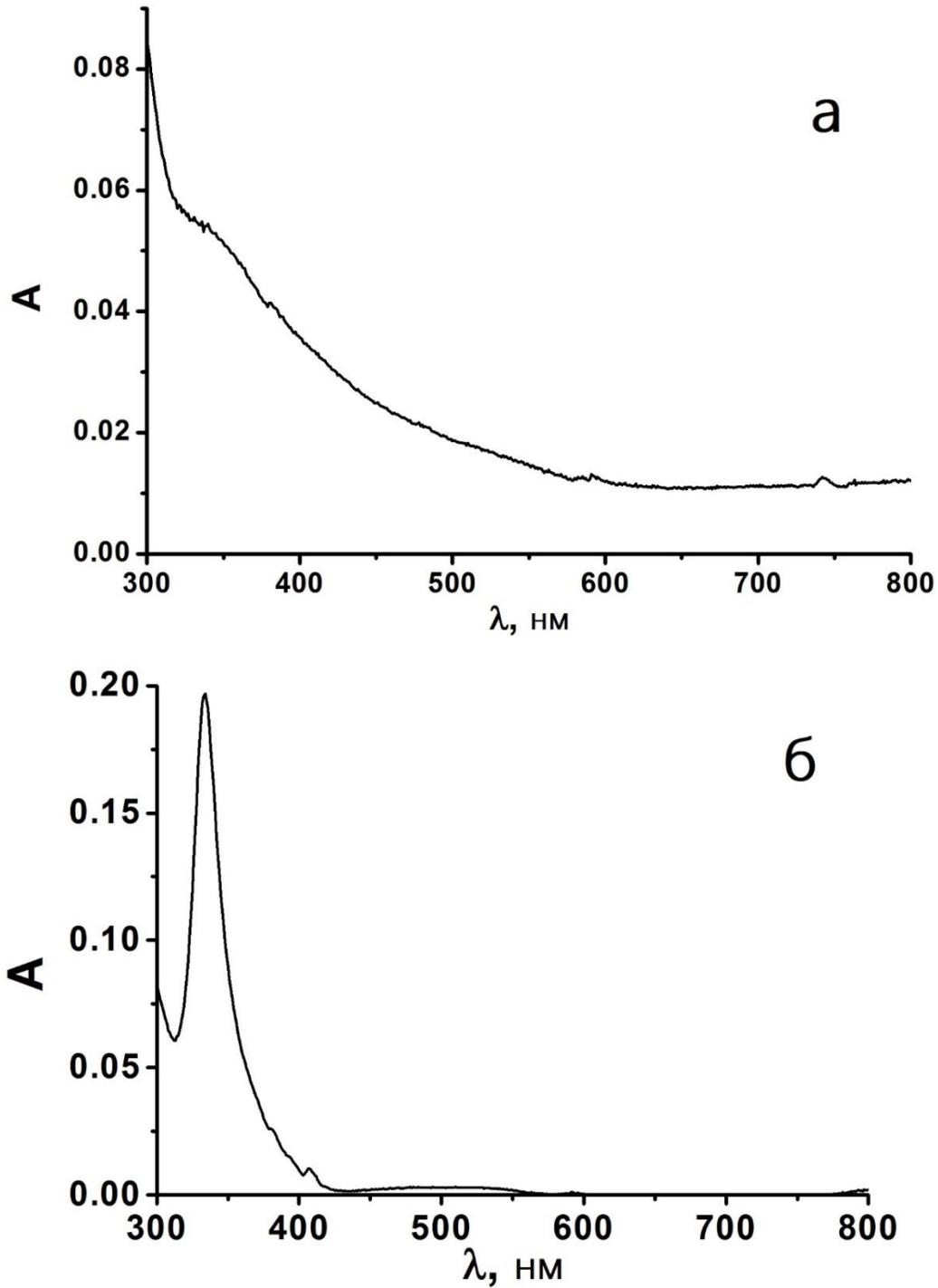
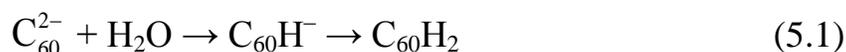


Рисунок 5.3 Спектры поглощения коллоидного раствора фуллерена C_{60} в ацетонитриле, полученный диспергационным методом (а), и разбавленный в 10 раз бензолом раствор V (табл. 5.1) (б).

Однако, если органоэль приготовлен с использованием ацетонитрила, который содержит 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (ионол), зета-потенциал при этом существенно менее отрицательный, $\zeta \approx -7$ мВ, и система становится более полидисперсной. Этот факт отражает ион-радикальную природу отрицательного заряда частиц в ацетонитриле (см. Раздел 3).

Добавление 1 об. % воды в систему II (табл. 5.1) приводит к мгновенному исчезновению отрицательного заряда коллоидных частиц: зета-потенциал возрастает от -28 ± 3 мВ до $+2.9 \pm 0.8$ мВ. Очевидной причиной такого изменения является гидролиз (ур. (5.1)) и, вероятно, даже избыточная адсорбция некоторых небольших количеств иона гидроксония на поверхности частиц.



Более того, по-видимому, даже в сухом ацетонитриле перезарядка коллоидных частиц C_{60} является весьма типичным явлением в присутствии электролитов.

5.3 Взаимодействие с электролитами

Вначале основные изменения коллоидной системы регистрировали по УФ-спектрам (рис. 5.4 и 5.5), а именно при 333 нм.

Очевидные изменения наблюдаются при концентрациях 2.4, 2.75, и 2.5 мМ для $NaClO_4$ и перхлоратов тетра-*n*-бутиламмония и цетилтриметиламмония, соответственно. Эти значения можно рассматривать как пороги быстрой коагуляции. Для $La(ClO_4)_3$ аналогичным способом определили ПБК = 5.0×10^{-2} мМ, что согласуется с правилом Шульце-Гарди.

Результаты наблюдений УФ-спектров для других электролитов менее однозначны.

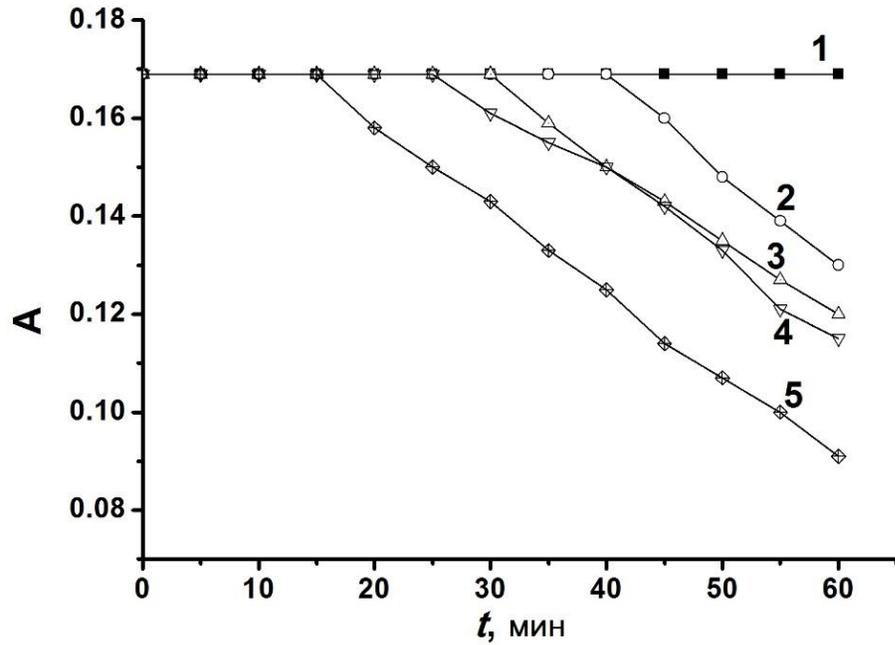


Рисунок 5.4 Зависимости поглощения от времени раствора 6×10^{-6} М C_{60} в ацетонитриле при 333 нм и разных концентрациях $NaClO_4$: 1 – без добавок, 2 – 0.001 М $NaClO_4$, 3 – 0.0015 М, 4 – 0.002 М, 5 – 0.0025 М $NaClO_4$.

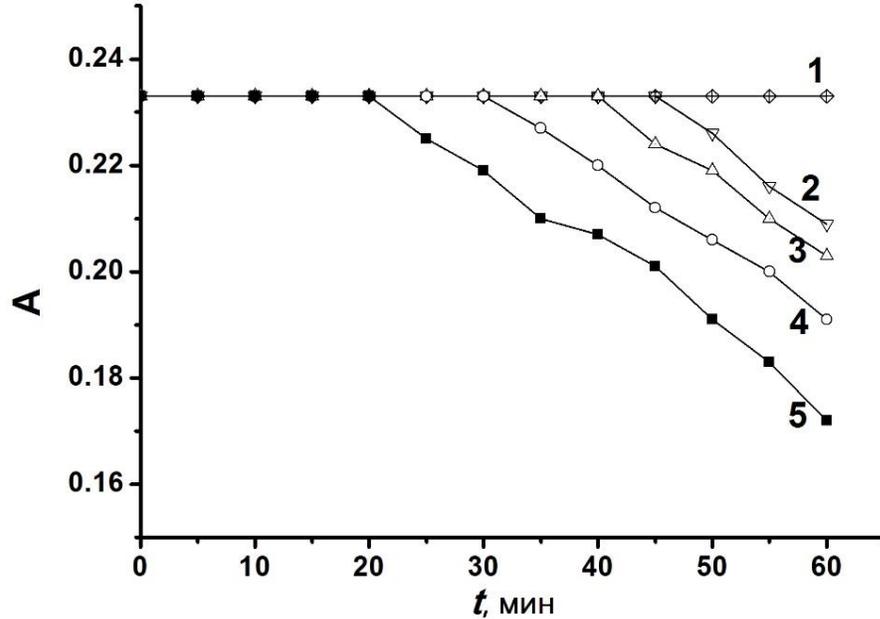


Рисунок 5.5 Зависимости поглощения от времени раствора 6×10^{-6} М C_{60} в ацетонитриле при 333 нм и разных концентрациях $La(ClO_4)_3$: 1 – без добавок, 2 – 2×10^{-5} М $La(ClO_4)_3$, 3 – 3×10^{-5} М, 4 – 4×10^{-5} М, 5 – 5×10^{-5} М $La(ClO_4)_3$.

Так, изменения поглощения стали заметными при 2.0 мМ HClO_4 , при этом имеет место инверсия заряда и зета-потенциала коллоидных частиц до $\zeta = +22$ мВ при концентрации хлорной кислоты 5.0 мМ.

Судя по результатам ДРС, такие концентрации NaClO_4 приводят к укрупнению частиц до микрон. Все измерения УФ-спектров и ДРС проводили для растворов с концентрацией фуллерена $(4-6) \times 10^{-6}$ М.

Так, наблюдается снижение поглощения при 333 нм для растворов, содержащих $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ с концентрацией 2.5 мМ, тогда как при 1.3×10^{-3} мМ зета-потенциал менее отрицательный ($\zeta = -8$ мВ), чем без добавок. В диапазоне концентраций $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ от 5.0×10^{-3} мМ до 0.5 мМ зета-потенциал положительный со средним значением +29 мВ. Следовательно, наблюдаемый рост размера частиц при 2.5×10^{-3} М соответствует разрушению уже измененного золя, который отличается от исходного. Незначительная перезарядка коллоидных частиц наблюдалась и в присутствии NaClO_4 . Например, при концентрациях 0.1, 1.0 и 2.5–2.8 мМ NaClO_4 были определены из двух серий экспериментов значения $\zeta = -17.2, +6.2$ и $+8.6$ мВ, соответственно.

К сожалению, для одних и тех же концентраций соли, но для независимо приготовленных зольей значения зета-потенциалов могут различаться существенно. Однако явление перезарядки, которое наблюдалось в золях C_{60} в ацетонитриле, приготовленных методом конденсации (Раздел 3), подтверждается и для фуллерена, приготовленного растиранием. Основной причиной такого явления является, вероятно, слабая сольватация катионов в катионо- и протофобном растворителе ацетонитриле [156, 164].

Также следует отметить, что значения ПБК, полученные методом УФ-спектроскопии, для органозоля, приготовленного методом растирания, значительно выше, чем соответствующие значения для золя в ацетонитриле, приготовленного физической конденсацией (Раздел 3).

Интересно, что значения ПБК для гидрозоля, приготовленного растиранием твердого фуллерена в воде, также более высокие, чем для коллоидной системы, полученной переносом фуллерена из толуола в воду [25].

Результаты работы опубликованы в [A1].

5.4 Выводы к разделу 5

1. Отрицательно заряженные частицы дисперсии фуллерена C_{60} в ацетонитриле, полученные методом Дегучи, со значением зета-потенциала около -30 мВ по Смолуховскому (-45 мВ по Хюккелю) имеют, по данным динамического рассеяния света, размер $200-300$ нм, что подтверждается и методом просвечивающей электронной микроскопии.

2. Вероятной причиной возникновения отрицательного заряда коллоидных частиц является образование и последующая рекомбинация анион-радикалов фуллерена, поскольку в присутствии ловушки свободных радикалов 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола образующаяся коллоидная система характеризуется высокой полидисперсностью, а зета-потенциал частиц гораздо менее отрицателен.

3. Коагуляция органозоля исследована методами УФ-спектроскопии и динамического рассеяния света. В присутствии неорганических катионов, особенно ионов водорода и двухзарядных ионов кальция, частицы проявляют склонность к перезарядке, о чем свидетельствуют существенно положительные значения зета-потенциала.

РАЗДЕЛ 6

КОАГУЛЯЦИЯ АЛКОЗОЛЯ C₆₀ В МЕТАНОЛЕ

6.1 Характеристика коллоидных частиц в метаноле

Сравнение электронных спектров поглощения растворов C₆₀ в толуоле и метаноле (рис. 6.1) дает основание предполагать коллоидный характер последнего, аналогично растворам фуллеренов в ацетонитриле (Раздел 3).

В видимой области спектра при $\lambda = 400\text{--}700$ нм значения коэффициента молярного поглощения фуллерена в метаноле значительно превышают соответствующие значения в толуоле. Следует отметить, что форма спектра метанола с 1 об. % толуола (рис. 6.1а) подобна той, что приведена в статье Леви с соавторами [120] для суспензии фуллерена в метаноле.

Данные динамического рассеяния света, представленные на рисунке 6.1б, отражают распределение частиц по размерам. В результате 72 измерений размера частиц в шести отдельных экспериментах, выполненных в течение года с независимо приготовленными исходными растворами фуллерена в толуоле, были получены средние значения размеров с неопределенностью 3%: 298 нм по интенсивности, 319 нм по рассеивающему объему и 275 нм по числу частиц. Коэффициент полидисперсности в среднем составляет 0.28.

Рабочая концентрация была достаточно низкой (4.0×10^{-6} М), поскольку при более высоких концентрациях золь в метаноле становится менее стабильным. Учитывая вышеуказанные размеры частиц, следует отметить, что коллоидный раствор фуллерена сильно разбавлен. Если принять в первом приближении сферическую форму частиц (Раздел 3), то получим численную концентрацию, равную всего лишь 1×10^{14} коллоидных частиц на один м³.

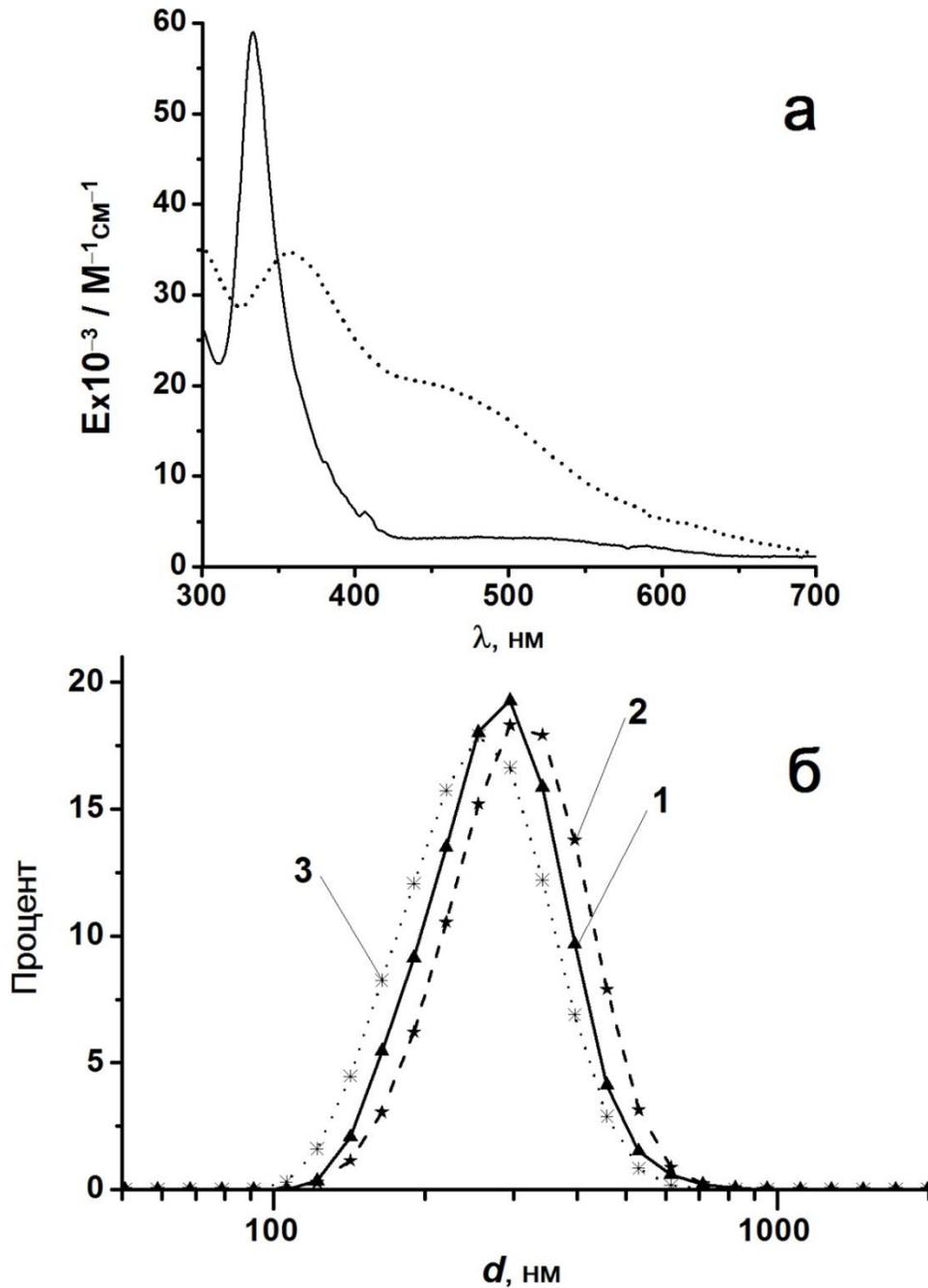
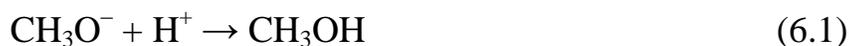


Рисунок 6.1 (а) Спектр поглощения растворов фуллерена C_{60} в толуоле (сплошная линия) и в метаноле с 1 об. % толуола (пунктирная линия); (б) распределение частиц по размерам золя фуллерена C_{60} в метаноле с 1 об. % толуола; 1 – распределение по интенсивности, 2 – по рассеивающему объему, 3 – по числу частиц. Концентрация фуллерена в растворе 4×10^{-6} М, все измерения проведены при 25°C .

6.2 Исследование электрокинетического потенциала в коллоидных растворах фуллерена C_{60} при добавках электролитов

Обычно наноразмерные агрегаты фуллеренов в полярных растворителях [38] заряжены отрицательно (см. Раздел 3). Было показано, что отрицательно заряженные частицы существуют в ацетонитриле и в его смесях с бензолом (Раздел 3). По данным спектров электроспрея были обнаружены анион-радикалы $C_{60}^{\bullet-}$ в золях на основе ацетонитрила. Эти анионы и их производные, такие как C_{60}^{2-} , $(C_{60})_2^{2-}$, и HC_{60}^- , рассматривались в качестве источника заряда агрегатов. Если растворитель содержит «ловушку радикалов», ионол, то отрицательный заряд таких частиц снижается, а золь становится неустойчивым. Как уже отмечалось в разделе 3.2, в метаноле агрегаты фуллерена также заряжены отрицательно. Однако зета-потенциал агрегатов C_{60} в метаноле не зависит от присутствия ловушки радикалов. В данном случае, более вероятно, что ион лиата CH_3O^- адсорбируется на электрофильных частицах фуллеренов, по аналогии с адсорбцией HO^- в воде [9]. Действительно, добавка 3% воды к золю C_{60} в метаноле не оказывает заметного влияния на значение ζ -потенциала (хотя размер частиц при этом резко возрастает), в то время как в случае ацетонитрила наблюдается уменьшение заряда, вероятно вследствие гидролиза анионов фуллеренов с образованием H_2C_{60} .

Предполагается, что в воде одной из причин повышенной концентрации ионов HO^- вокруг коллоидных частиц фуллерена является локализованный гидролиз [9, 119]; подобное явление предполагалось Робинсоном и Стоксом для катионов металлов в воде [170]. По аналогии с образованием частиц $[nC_{60}mHO^- (m-x)H^+]^{x-} xH^+$ в воде [119], структуру агрегатов фуллеренов в метаноле можно представить следующим образом $[nC_{60}mCH_3O^-(m-x)CH_3OH_2^+]^{x-} xCH_3OH_2^+$. Добавление кислоты приводит к нейтрализации поверхности (ур. (6.1)).



Мы исследовали электрофоретическую подвижность, u_e , коллоидных частиц фуллерена C_{60} при разных концентрациях NaClO_4 и тетра-*n*-бутиламмоний перхлората, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$. Данные приведены в таблице 6.1.

Существенный отрицательный заряд коллоидных частиц фуллерена в ацетонитриле (Раздел 3), экранирование поверхностного заряда электролитами, перезарядка многозарядными катионами и кислотами были твердо доказаны, независимо от способа обработки результатов измерений величин u_e .

Для расчета ζ по Генри (Раздел 4) использовали значения $\varepsilon_r = 32.66$ при $T = 298.15$ К, значение ионной силы, I , выражали в мМ. Радиус принимали равным 150 нм (средняя оценка по измерениям ДРС). Обратную дебаевскую длину (в нм^{-1}) рассчитывали по уравнению (6.2).

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}} = 0.1612\sqrt{I} \quad (6.2)$$

Судя по литературным данным, электролиты, использованные в настоящей работе, полностью диссоциированы в разбавленных метанольных растворах. Действительно, логарифмы констант ассоциации катионов Na^+ , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, Ca^{2+} , и Ba^{2+} с ионом ClO_4^- в метаноле при 25 °С равны: 1.28, 1.73 [152], 2.44 и 2.68 [171], соответственно. Для иона LaClO_4^{2+} , соответствующая константа равна 2.59 [155].

Значения электрофоретических подвижностей и зета-потенциалов представлены в таблице 6.1. Эти и последующие значения ζ рассчитывались из значения зета-потенциала по Смолуховскому умножением их на $1.5/f$. Хотя точные значения ионной силы в бессолевых системах неизвестны, они крайне малы.

Таблица 6.1

Значения электрофоретической подвижности и ζ -потенциала коллоидных частиц фуллерена C_{60} в метаноле (с 1 об. % толуола) с разными добавками $NaClO_4$ и $(C_4H_9)_4NClO_4$

Добавляемый электролит	kr	f	$u_e \times 10^8$, $m^2/(B \times c)$	ζ , мВ
Без электролитов	$\ll 1$	1.00	-1.3 ± 0.4	-37 ± 8
$NaClO_4$, мМ				
0.01	2.418	1.08	-1.00 ± 0.01	-26.1 ± 0.2
0.018	3.244	1.10	-0.62 ± 0.03	-15.8 ± 0.5
0.02	3.420	1.10	-0.60 ± 0.02	-15.2 ± 0.4
0.04	4.836	1.15	-0.81 ± 0.06	-20 ± 1
0.25	12.09	1.29	-0.45 ± 0.06	-10 ± 1
0.30	13.24	1.30	-0.62 ± 0.05	-16 ± 1
0.50	17.10	1.33	-0.70 ± 0.12	-15 ± 2
1.0	24.18	1.37	-0.87 ± 0.14	-18 ± 3
2.0	34.20	1.40	-0.68 ± 0.12	-14 ± 2
3.0	41.88	1.42	-0.65 ± 0.15	-13 ± 3
$(C_4H_9)_4NClO_4$, мМ				
0.02	3.420	1.10	-0.88 ± 0.10	-22 ± 2
0.05	5.407	1.16	-0.81 ± 0.02	-19.5 ± 0.4
0.08	6.839	1.20	-0.73 ± 0.04	-17.2 ± 0.7
0.30	13.24	1.30	-0.35 ± 0.05	-8 ± 1
1.00	24.18	1.37	-0.77 ± 0.02	-15.8 ± 0.4

Следовательно, в таких случаях использовали уравнение Хюккеля–Онзагера (ур. (6.3)). Это значение для золь C_{60} в метаноле было получено в трех независимых сериях, состоящих из 130 измерений с семью растворами.

$$\zeta = 1.5u_e\eta / \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (6.3)$$

Поверхностную плотность заряда, q_s , сферических коллоидных частиц можно приблизительно оценить по уравнению, предложенному Ошимой, Хили и Уайтом [172], используя значения ζ -потенциала вместо поверхностного потенциала при фиксированных концентрациях $NaClO_4$.

Для четырех концентраций $NaClO_4$ от 0.01 до 0.04 мМ (табл. 6.1) были рассчитаны значения q_s от 8×10^{-4} до 1.4×10^{-3} элементарных зарядов на nm^2 при $r = 150$ нм. Обратное значение соответствует примерно 1000 nm^2 на один отрицательный заряд. Подобные результаты были получены для 0.02 и 0.05 мМ $(n-C_4H_9)_4NClO_4$: $q_s = (1.2-1.5) \times 10^{-3}$ элементарных зарядов на nm^2 .

Следует отметить, что точное определение значений ζ -потенциала в растворах электролитов осложняется процессами коагуляции, поэтому соответствующие эксперименты выполнялись в течение ограниченного отрезка времени.

6.3 Взаимодействие с электролитами: коагуляция и перезарядка

Добавка электролитов приводит к коагуляции. Например, в присутствии $NaClO_4$ наблюдается рост размера частиц во времени, и становится значительным при концентрации соли 0.1 мМ. Соответствующие данные, представленные на рисунке 6.2, использованы для оценки ПБК.

Критерием порога коагуляции было увеличение размера частиц, $d_{эфф}$, определенного на приборе Brookhaven. Другие электролиты, такие, как $(C_4H_9)_4NClO_4$ (рис. 6.3), $Ca(ClO_4)_2$ (рис. 6.4), и $HClO_4$ (рис. 6.5) были изучены подобным же образом для оценки влияния на алкозоль фуллерена C_{60} .

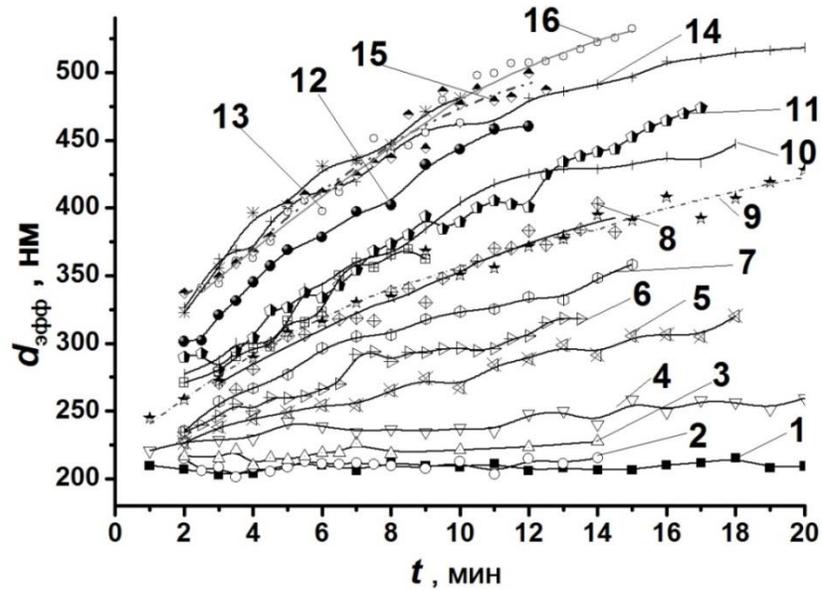


Рисунок 6.2 Зависимость размера частиц фуллерена C_{60} с концентрацией 4×10^{-6} М от времени 1 – C_{60} в метаноле, 2 – с добавками $NaClO_4$ 0.035 мМ, 3 – 0.05 мМ, 4 – 0.1 мМ, 5 – 0.12 мМ, 6 – 0.13 мМ, 7 – 0.15 мМ, 8 – 0.18 мМ, 9 – 0.25 мМ, 10 – 0.3 мМ, 11 – 0.5 мМ, 12 – 1 мМ, 13 – 2 мМ, 14 – 4 мМ, 15 – 5 мМ, 16 – 10 мМ.

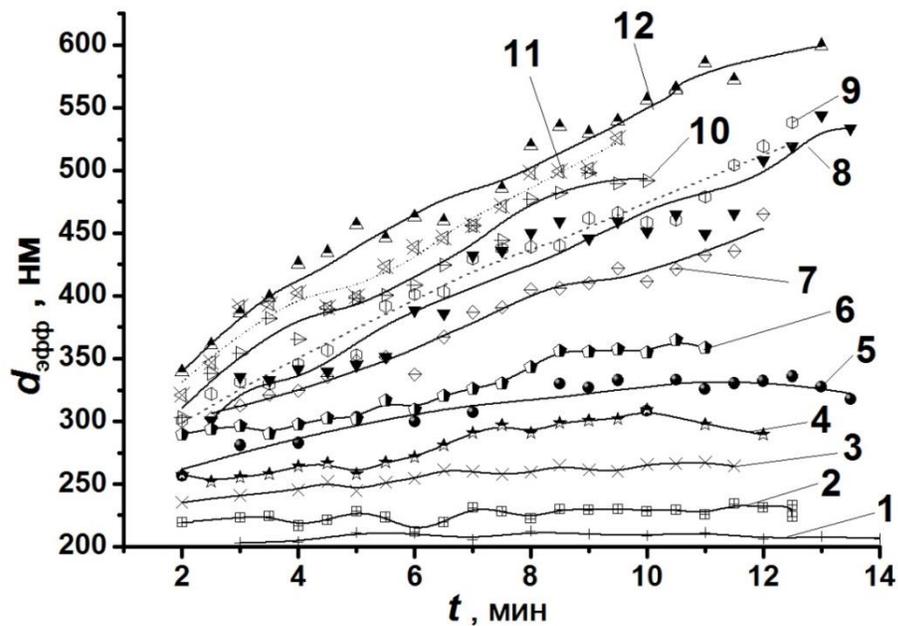


Рисунок 6.3 Зависимость размера частиц фуллерена C_{60} с концентрацией 4×10^{-6} М от времени 1 – C_{60} в метаноле, 2 – с добавками $(C_4H_9)_4NClO_4$ 0.05 мМ, 3 – 0.06 мМ, 4 – 0.07 мМ, 5 – 0.08 мМ, 6 – 0.085 мМ, 7 – 0.09 мМ, 8 – 0.10 мМ, 9 – 0.20 мМ, 10 – 0.50 мМ, 11 – 1.0 мМ, 12 – 5.0 мМ.

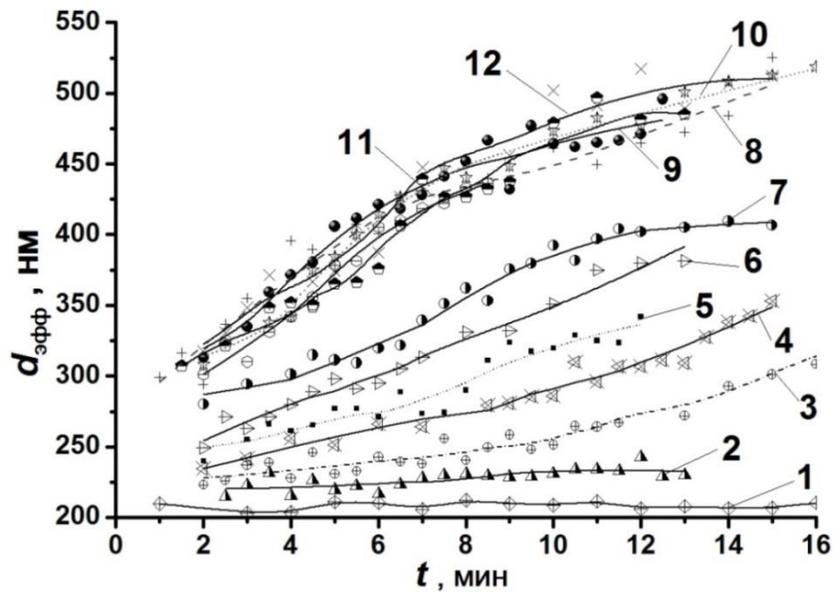


Рисунок 6.4 Зависимость размера частиц фуллерена C_{60} с концентрацией 4×10^{-6} М от времени 1 – C_{60} в метаноле, 2 – с добавками $Ca(ClO_4)_2$ 0.005 мМ, 3 – 0.008 мМ, 4 – 0.015 мМ, 5 – 0.03 мМ, 6 – 0.04 мМ, 7 – 0.05 мМ, 8 – 0.10 мМ, 9 – 0.20 мМ, 10 – 0.50 мМ, 11 – 1.0 мМ, 12 – 2.0 мМ.

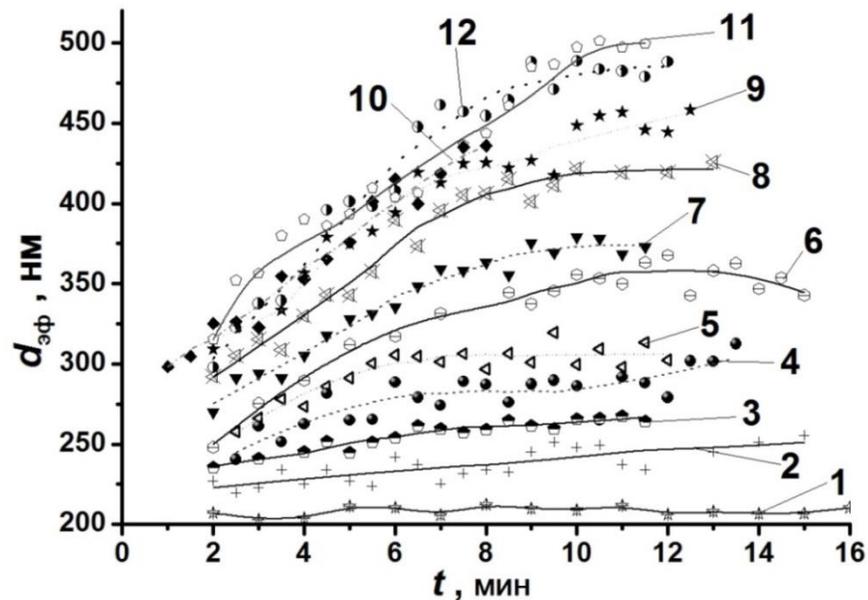


Рисунок 6.5 Зависимость размера частиц фуллерена C_{60} с концентрацией 4×10^{-6} М от времени 1 – C_{60} в метаноле, 2 – с добавками $HClO_4$ 0.005 мМ, 3 – 0.008 мМ, 4 – 0.01 мМ, 5 – 0.04 мМ, 6 – 0.05 мМ, 7 – 0.08 мМ, 8 – 0.10 мМ, 9 – 0.50 мМ, 10 – 1.0 мМ, 11 – 2.0 мМ, 12 – 5.0 мМ.

Следует отметить, что в отличие от коагуляции в ацетонитриле солями NaClO_4 и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, спектрофотометрические данные о ПБК носят менее определенный характер по сравнению с результатами динамического рассеяния света.

Увеличение мутности в ультрафиолетовом диапазоне наблюдается при более высоких концентрациях в случае ДРС. Таким образом, далее для оценки ПБК были использованы результаты ДРС.

Данные были обработаны с помощью функции Фукса (Раздел 4). Такая обработка предполагает соответствие значения ПБК началу плато (рис. 6.6). Для экстраполяции наклона $\partial r / \partial t$ на нулевое время использовали начальные линейные участки соответствующих зависимостей $d_{\text{эфф}}$ от времени.

Однако морфология кривых несколько различается. Для лучшего понимания поведения коллоидной системы исследовали варьирование ζ -потенциала в зависимости от добавок солей различной концентрации. Эти измерения, несколько искаженные процессом коагуляции, позволили пролить свет на природу процессов.

Тогда как в растворах NaClO_4 и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ ζ -потенциал обусловлен, в основном, экранированием поверхностного заряда, кислота HClO_4 , по-видимому, нейтрализует поверхность. В 0.1 мМ растворе HClO_4 , значение u_e уменьшается в течение первых 24 минут с $+0.643 \times 10^{-8}$ до $-0.108 \times 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \times \text{с})$, таким образом значение ζ уменьшается с +15 до -2 мВ.

В дальнейшем, в 0.50 мМ растворе HClO_4 значение u_e в первые 10 минут составляет $(0.985-1.33) \times 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \times \text{с})$, и спустя следующие 10 минут уменьшается до $0.304 \times 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \times \text{с})$. Это означает, что значение ζ -потенциала уменьшается с $+(21-28)$ мВ до +6 мВ. Такое поведение находится в соответствии с предполагаемым происхождением отрицательного заряда, который возникает вследствие адсорбции ионов CH_3O^- . При этом происходит реакция $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. Такая постепенная нейтрализация заряда частиц и даже перезарядка вызывает уширение кривой 2 на рисунке 6.6.

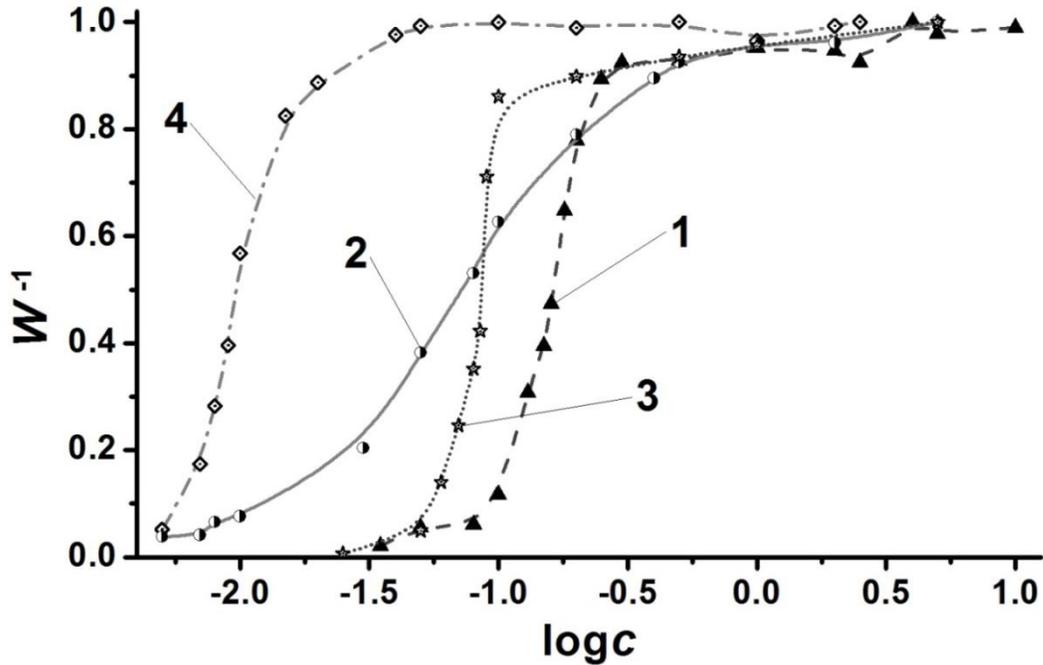


Рисунок 6.6 Зависимость эффективности взаимодействия коллоидных частиц W^{-1} в метаноле от логарифма концентрации электролитов, выраженной в мМ: 1 – NaClO_4 , 2 – HClO_4 , 3 – $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, 4 – $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, при 25°C

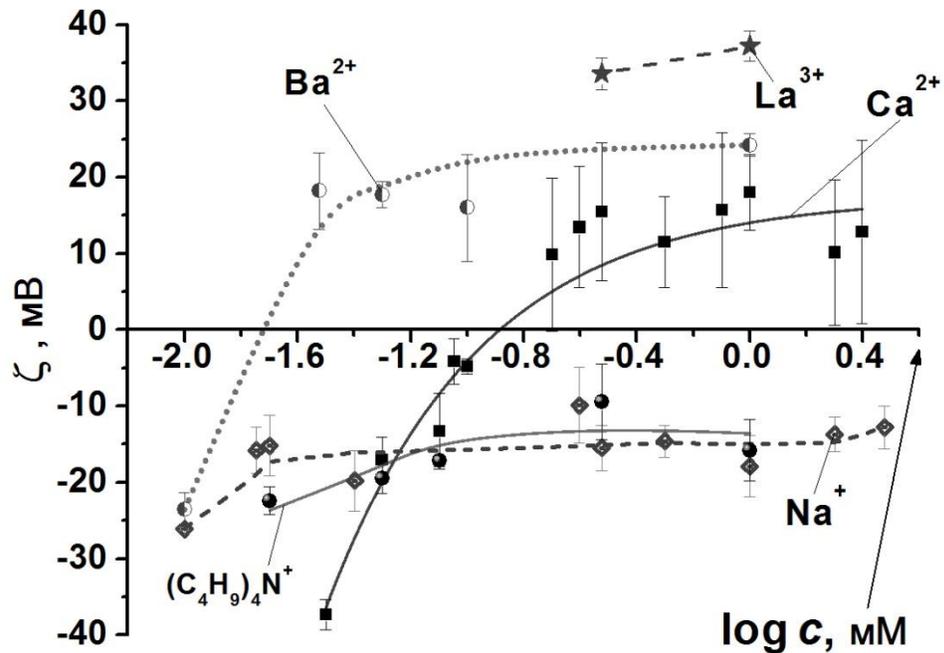


Рисунок 6.7 Перезарядка частиц фуллерена C_{60} в метаноле под действием электролитов: NaClO_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, при 25°C

В случае многозарядных катионов перезарядка еще более выражена. Результаты одной из серий измерений представлены в таблице 6.2, а на рисунке 6.7 проиллюстрированы обобщенные результаты нескольких серий.

Результаты всех измерений были подтверждены и тщательно воспроизведены несколько раз. Хотя разброс значений u_e в случае многозарядных катионов выше по сравнению с ионами Na^+ и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, сам факт перезарядки не вызывает сомнений. Эти результаты были подтверждены дополнительно путем экспериментов с холостыми растворами без электролитов и фуллерена C_{60} , во избежание влияния неучтенных ошибок и артефактов, которые могли бы исказить основной эффект.

Вероятно, здесь механизм коагуляции носит смешанный характер. С одной стороны, перезарядка способствует процессу притяжения коллоидных частиц, в частности при заряде поверхности вблизи нуля. С другой стороны, возникающие в результате перезарядки положительно заряженные коллоидные частицы становятся более устойчивыми и коагулируют лишь после дальнейшего увеличения ионной силы. Таким образом, возникают так называемые «зоны коагуляции».

В ацетонитриле (с содержанием 1 об. % бензола), данные, полученные для $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, позволили выделить два порога коагуляции, при этом, второй соответствует положительно заряженным агрегатам молекул C_{60} (раздел 4). В данном случае зон устойчивости не наблюдалось, и можно только констатировать выполнение правила Шульце–Гарди: значение ПБК для катиона Ca^{2+} в 10 раз ниже, чем для катиона Na^+ .

Следует отметить, что незначительные отклонения от монотонного изменения зета-потенциала коллоидных агрегатов в растворах NaClO_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ воспроизводятся. Для последнего электролита наблюдалась фракция мелких коллоидных частиц при условии существенной перезарядки.

Таблица 6.2

**Значения ζ -потенциала коллоидных частиц фуллерена C₆₀ в метаноле с
разными электролитами**

Добавляемый электролит	<i>kr</i>	<i>f</i>	ζ , мВ
Ca(ClO ₄) ₂ , мМ			
0.02	5.92	1.18	-14.7 ± 1.5
0.05	9.36	1.25	-12.2 ± 0.8
0.08	11.85	1.28	-3.7 ± 0.6
0.09	12.56	1.29	-1.7 ± 2.1
0.10	13.24	1.30	+3.7 ± 1.6
0.20	18.73	1.34	+21.3 ± 1.4
0.25	20.94	1.36	+24.8 ± 1.6
0.50	29.61	1.39	+25.8 ± 0.8
0.80	37.46	1.41	+23.4 ± 1.2
1.0	41.88	1.42	+8.8 ± 1.0
2.0	59.23	1.44	+11.2 ± 3.0
2.5	66.22	1.45	+26.1 ± 1.3
Ba(ClO ₄) ₂ , мМ			
0.01	4.19	1.13	-23.6 ± 2.2
0.03	7.25	1.21	+18.2 ± 0.5
0.05	9.36	1.25	+17.7 ± 1.7
0.10	13.24	1.30	+23.4 ± 1.8
1.00	41.88	1.42	+24.2 ± 1.5
La(ClO ₄) ₃ , мМ			
0.30	32.4 ¹	1.40	+33.6 ± 2.1
1.00	59.23 ¹	1.44	+37.2 ± 3.2

¹ Расчеты проведены в предположении полной диссоциации La(ClO₄)₃.

Учитывая довольно низкую концентрацию фуллерена C_{60} , большой размер коллоидных частиц, и низкие значения q_s , только небольшая доля катионов металлов адсорбируется на частицах.

Следовательно, в случае многозарядных катионов перезарядку следует учитывать наряду со сжатием диффузной части двойного электрического слоя. Процесс перезарядки для других дисперсных систем являлся предметом многочисленных обсуждений в литературе [173-175].

Причиной такого явления может быть взаимодействие многозарядных катионов с анионными центрами поверхности, по аналогии с «обращенной координацией» катионов металлов в неколлоидных растворах [176].

Весьма вероятной движущей силой перезарядки является относительно слабая, как и в ацетонитрильных растворах, сольватация катионов в метаноле. Добавка криптана [2.2.2] способствует возвращению отрицательного заряда коллоидных частиц, которые были перезаряжены ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} . Например, в присутствии 0.05 мМ $Ba(ClO_4)_2$ зета-потенциал становится положительным и равным +18 мВ, тогда как при одновременном присутствии 0.20 мМ криптана [2.2.2] в растворе наблюдаемое значение $\zeta = -(13-15)$ мВ независимо от порядка смешивания компонентов. Подобные эффекты наблюдались и в ацетонитриле. Более выражена перезарядка в случае иона Ba^{2+} по сравнению с катионом Ca^{2+} . Это можно объяснить тем, что радиус иона бария на 35% больше, чем кальция. Это приводит к меньшей локализации заряда и, таким образом, к более слабой сольватации молекулами метанола.

В случае гидрозолей зета-потенциал коллоидных частиц становится менее отрицательным в присутствии катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , и Ba^{2+} [24, 26, 37]. Однако перезарядка наблюдалась только в одной работе [37] и только при одной концентрации $CaCl_2$, равной 0.1 мМ, при этом $\zeta = +20$ мВ, а при более низких и более высоких концентрациях соли $\zeta < 0$ [37].

Такое различие во влиянии катионов на коллоидные растворы C_{60} в метаноле и в воде можно объяснить с точки зрения лучшей сольватации в воде. В самом деле, значения энергии Гиббса переноса ΔG_{tr} (вода→метанол) для ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} равны +11.2 и 7.1 кДж/моль, соответственно [156]. Для Na^+ и H^+ соответствующие значения равны +7.0 и 8.7 кДж/моль. Однако катион натрия однозарядный и, следовательно, не так легко адсорбируется, в то время как в случае протона, вышеуказанная кислотно-основная реакция с анионными группами на границе раздела является, очевидно, определяющим процессом. В отличие от органического катиона, $(n-C_4H_9)_4N^+$, величина ΔG_{tr} (вода→метанол) существенно отрицательная и составляет -23.1 кДж/моль [156].

Результаты работы опубликованы в [A2, A4, A10]

6.4 Выводы к разделу 6

1. Фуллерен C_{60} легко образует коллоидные растворы в метаноле с 1 об. % толуола.
2. Добавки электролитов к золю в метаноле способствуют коагуляции. К тому же, при переходе от алкозоля в чистом метаноле к миллимолярным растворам перхлоратов кальция, бария, и лантана, так же, как и к растворам хлорной кислоты наблюдается процесс перезарядки. В некоторых случаях общее изменение $|\zeta|$ от отрицательного до положительного значения достигает примерно 60 мВ.
3. Адсорбция ионов Ba^{2+} , Ca^{2+} , и La^{3+} на агрегатах фуллерена в метаноле более выражена по сравнению с адсорбцией в гидрозолях. Это согласуется с существенными положительными значениями энергии Гиббса переноса данных катионов из воды в метанол.

РАЗДЕЛ 7

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ДЕРЯГИНА–ЛАНДАУ–ФЕРВЕЯ–ОВЕРБЕКА К ИНТЕРПРЕТАЦИИ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСИЙ C₆₀ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Значения порогов быстрой коагуляции, ПБК, найденные в разделах 4 и 6, достаточно надежно характеризуют в общих чертах агрегативную устойчивость органозолей фуллеренов. Однако полученные данные несут в себе и другую, более общую информацию. А именно, с их помощью можно оценить константу Гамакера для взаимодействия фуллерен–фуллерен в вакууме и сравнить с двумя имеющимися оценками этой величины. Как уже упоминалось в разделе 1.3, первая из них основана на исследовании гидрозолей, вторая базируется на предположении о сходстве свойств фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Анализ значений ПБК в терминах теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) позволяет оценить вначале сложную константу Гамакера, а затем и искомую величину A_{FF} . Речь идет о подборе значения сложной константы Гамакера, согласующейся с экспериментально найденными значениями ПБК, зета-потенциала и размера коллоидных частиц. Далее полученное значение важно сравнить с соответствующими значениями для других наноуглеродных систем. Кроме того, сопоставление со значением A_{FF} , найденным с помощью теории ДЛФО из данных по коагуляции гидрозолей, позволит сделать выводы о наличии или отсутствии каких-либо специфических взаимодействий в водных растворах, предсказываемых имеющимися в литературе квантово-химическими расчетами, поскольку в метаноле и тем более в ацетонитриле подобные взаимодействия менее вероятны.

7.1. Применение теории ДЛФО к золю в метаноле и оценка константы Гамакера фуллерен-фуллерен

В рамках классической теории ДЛФО [177-179] учитываются только два вклада в энергию взаимодействия, U , двух коллоидных частиц (или заряженных поверхностей), а именно, электростатическое отталкивание, U_{el} , и молекулярное притяжение, U_{attr} . Концентрация электролита обеспечивает соприкосновение частиц во всех направлениях. Порог быстрой коагуляции (ПБК) соответствует нулевому значению энергии U , а системы с $U \approx (1-2)k_B T$, где k_B – константа Больцмана, рассматриваются как нестабильные. Для построения диаграммы Гамакера, т.е. зависимости U от расстояния между центрами частиц, h , используется уравнение, предложенное Духиным и др. [180] (ур. (7.1)).

$$U = U_{el} + U_{attr} = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{RT}{F}\right)^2 \operatorname{tgh}^2 \left(\frac{\Psi_d F}{4RT}\right) \frac{r \exp(-\kappa h)}{s} - \frac{A_{\text{FSF}}^*}{6} \left[\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2} \right] \quad (7.1)$$

В данном уравнении $s = 2 + h/r$,

Ψ_d соответствует электрическому потенциалу внешней поверхности Гельмгольца (остальные обозначения расшифрованы в примечании к уравнению 3.1).

Параметры изучаемой системы соответствуют условиям, при которых уравнение (7.1) выведено. Измеряемое значение ζ используется вместо Ψ_d в соответствии с общепринятой точкой зрения [173, 180, 181]. Параметр A_{FSF}^* – это константа Гамакера взаимодействия фуллерен–фуллерен в растворителе, его можно выразить через константы взаимодействий фуллерен–фуллерен и растворитель–растворитель в вакууме по уравнению (7.2).

$$A_{\text{FSF}}^* = (A_{\text{FF}}^{1/2} - A_{\text{SS}}^{1/2})^2 \quad (7.2)$$

Была проведена оценка значения A_{FSF}^* в метанольном органозоле, т.е. A_{FMF}^* , из значительного количества комбинаций наиболее подходящих и реалистичных значений параметров: $r = 100, 150, \text{ и } 200 \text{ нм}$, $\zeta = -8, -10, \text{ и } -13 \text{ мВ}$ (Раздел 6, табл. 6.1) и $I = 0.1 \text{ и } 0.3 \text{ мМ}$. Последнее значение соответствует ПБК для 1 : 1 электролита. Примеры диаграмм приведены на рисунке 7.1. Для критического значения энергии взаимодействия, $U = 0$, значение A_{FMF}^* находится в диапазоне $(0.8\text{--}6.8) \times 10^{-20} \text{ Дж}$, а для $U = k_{\text{B}}T$, соответствующее значение A_{FMF}^* варьирует в диапазоне от $0.25 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ до $3.5 \times 10^{-20} \text{ Дж}$. Значение $U = 2k_{\text{B}}T$ достигается при $A_{\text{FMF}}^* = (0.04\text{--}1.35) \times 10^{-20} \text{ Дж}$. Подводя итог и принимая значение A_{SS} для метанола равным $3.1 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ [179], получаем константу A_{FF} в диапазоне $(3.8\text{--}19) \times 10^{-20} \text{ Дж}$. Даже если значение A_{MM} , доступное в литературе, занижено, и если вместо этого использовать соответствующее значение для этанола $4.2 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ [182], то оцененное таким образом значение A_{FF} не намного выше: $(5.1\text{--}21.7) \times 10^{-20} \text{ Дж}$.

Если рассматривать только наиболее вероятные значения $r = 150 \text{ нм}$ и $\zeta = -10 \text{ мВ}$, и принять, что коагуляции соответствует одно значение $U = 0$, то A_{FMF}^* находится в диапазоне $(1.4\text{--}3.1) \times 10^{-20} \text{ Дж}$, а $A_{\text{FF}} = (8.7\text{--}12.4) \times 10^{-20} \text{ Дж}$.

7.2 Применение теории ДЛФО к золю C_{60} в ацетонитриле

Значение A_{SS} для ацетонитрила отсутствует в литературе, однако было использовано значение $4.1 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ для ацетона – другого апротонного растворителя с подобными свойствами [182].

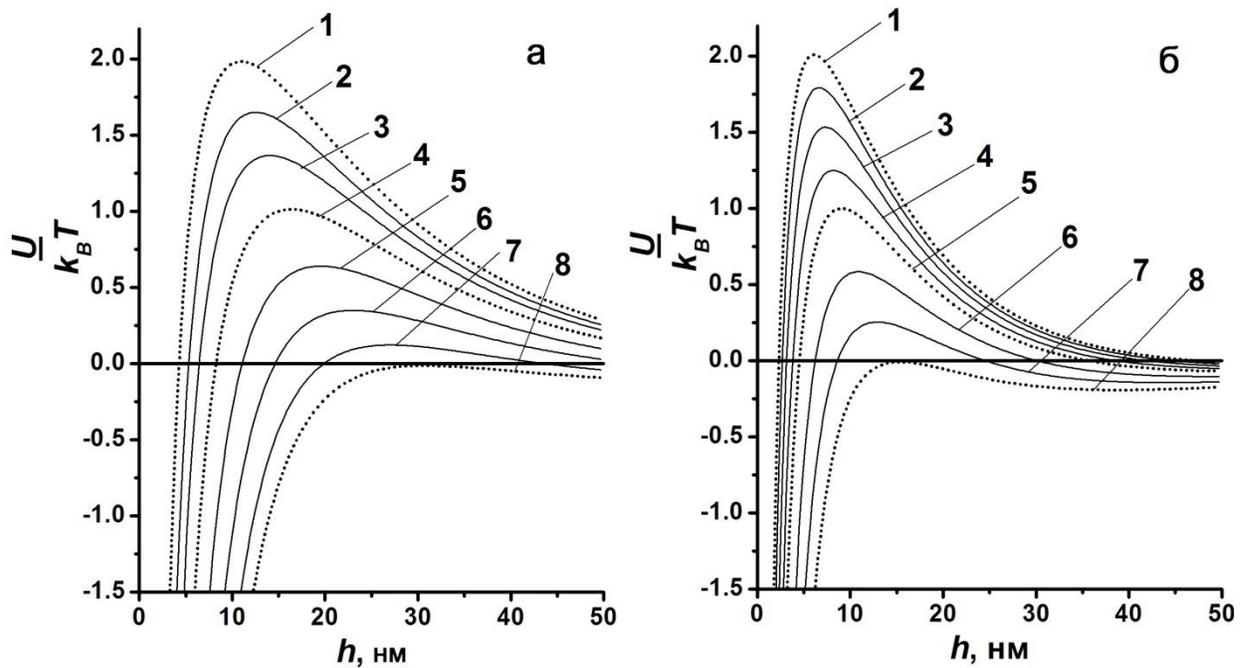


Рисунок 7.1 Диаграммы Гамакера для алкозоля фуллерена C_{60} в метаноле, при $25\text{ }^\circ\text{C}$, а: для ионной силы $I = 0.10\text{ mM}$ и сложной константы Гамакера $A^* \times 10^{20}$ Дж: 1 – 0.9, 2 – 1.1, 3 – 1.3, 4 – 1.6, 5 – 2.0, 6 – 2.4, 7 – 2.8, 8 – 3.1; б: для ионной силы $I = 0.30\text{ mM}$ и $A^* \times 10^{20}$ Дж: 1 – 0.46, 2 – 0.52, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8, 6 – 1.0, 7 – 1.2, 8 – 1.4.

Значение A_{FSF}^* в ацетонитриле оценили, основываясь на ПБК = 0.20 мМ (NaClO_4) путем перебора разных комбинаций возможных параметров: $r = 75, 100,$ и 125 нм ; $\zeta = -8.4$ и $+3.6\text{ мВ}$ (табл. 4.1). Получили следующие результаты. Для критического значения $U = 0$, значение A_{FF} варьирует в пределах $(6.6\text{--}11.6) \times 10^{-20}$ Дж; для $U = 1k_B T$, A_{FF} изменяется от 7.0×10^{-20} до 8.0×10^{-20} Дж, а $U = 2k_B T$ достигается при $A_{\text{FF}} = (4.8\text{--}6.4) \times 10^{-20}$ Дж.

Для ПБК = 0.50 мМ ТБАС ClO_4 и $r = 114\text{ нм}$, $\zeta = -15\text{ мВ}$ получили такие результаты. Для критического значения $U = 0$ и $U = 1k_B T$, значения A_{FF} равны 13.7×10^{-20} и 12.1×10^{-20} Дж, соответственно.

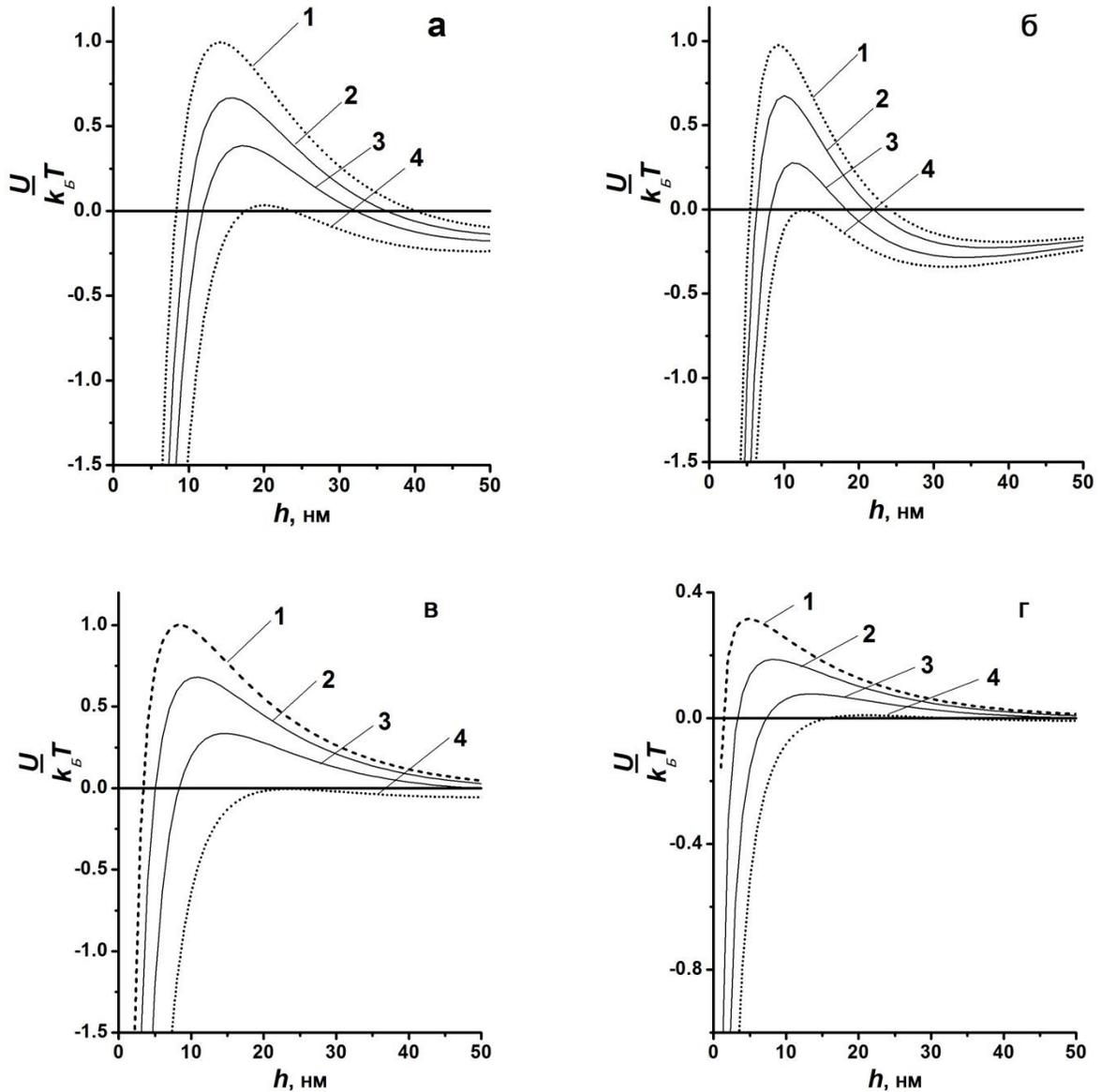


Рисунок 7.2 Диаграммы Гамакера для золя фуллерена C_{60} в ацетонитриле, при 25°C . Кривые соответствуют разным значениям A_{FSF}^* . а: для ионной силы $I = 0.23$ mM (ТБАС ClO_4), $r = 114$ нм, $\zeta = -15$ мВ и сложной константы Гамакера $A^* \times 10^{20}$ Дж: 1 – 3.5, 2 – 3.9, 3 – 4.3, 4 – 4.9; б: для $I = 0.50$ mM (ТБАС ClO_4), $r = 114$ нм, $\zeta = -15$ мВ и $A^* \times 10^{20}$ Дж: 1 – 2.1, 2 – 2.3, 3 – 2.6, 4 – 2.85; в: для $I = 0.20$ mM (NaClO₄), $r = 100$ нм, $\zeta = -8.4$ мВ и $A^* \times 10^{20}$ Дж: 1 – 0.55, 2 – 0.8, 3 – 1.2, 4 – 1.9; г: для $I = 0.20$ mM (NaClO₄), $r = 100$ нм, $\zeta = +3.6$ мВ и $A^* \times 10^{20}$ Дж: 1 – 0.01, 2 – 0.05, 3 – 0.15, 4 – 0.32.

Даже для ПБК = 0.23 мМ, полученного спектрофотометрическим методом значение A_{FF} соответствует 18.0×10^{-20} и 15.2×10^{-20} Дж. Примеры диаграмм Гамакера для разных параметров приведены на рисунке 7.2.

В итоге, среднее значение $A_{FF} = (4.8-18) \times 10^{-20}$ Дж. Если коагуляция проходит при $U = 0$, то наиболее вероятное значение A_{FF} варьирует в пределах $(6.6-13.7) \times 10^{-20}$ Дж. Найденное выше из данных для метанола значение $A_{FF} = (8.7-12.4) \times 10^{-20}$ Дж попадает внутрь этого диапазона.

Для углеродных нанотрубок подобные значения значительно выше $(23-60) \times 10^{-20}$ Дж [24]. Соответствующие значения констант для других углеродных соединений, алмазов также высокие $(28.4-29.6) \times 10^{-20}$ Дж [182, 183]. Только константа Гамакера полистирола в вакууме $(6.2-7.9) \times 10^{-20}$ Дж [179, 182] приближается к соответствующему значению для C_{60} .

7.3 Органозоли фуллерена в сравнении с гидрозолями

Значения ПБК в органических растворителях, найденные нами, на 2–3 порядка ниже по сравнению с гидрозолями. Поэтому представляется полезным кратко рассмотреть и сравнить стабильность и коагуляцию органозолей и гидрозолей фуллерена, в том числе с использованием теории ДЛФО. Многочисленные и в некоторых случаях противоречивые результаты экспериментальных [5, 9, 23-31, 37, 108-114] и теоретических [105, 184-189] исследований требуют такого сопоставления. Гидрозоли характеризуются значительно бóльшими ПБК. Рассмотрим это вопрос ниже.

Значения ПБК для 1 : 1 электролитов (за исключением минеральных кислот), полученные разными авторами для разных гидрозолей C_{60} , приготовленных разными методами, для 1 : 1 электролитов, таких как NaCl, NH_4Cl , KCl и т.д. в воде, варьируют в пределах 40–260 мМ [9, 24, 25, 95, 101, 110].

В таблице 7.1 собраны как значения ПБК и зета-потенциала в условиях коагуляции, так и найденные на основании теории ДЛФО значения A_{FF} в воде, метаноле и ацетонитриле. По оценкам литературных данных A_{FF}^* [9, 24, 27], характеризующих взаимодействия в гидрозолях, константа Гамакера A_{FF} равна $(7.5-10) \times 10^{-20}$ Дж. В отдельных работах опубликованы и несколько более низкие значения [9]. Таким образом, теория ДЛФО в применении к алкозолу C_{60} в метаноле в результате приводит к значению константы A_{FF} близкой к той, которая получена подобным путем в воде [9, 24, 27].

Таблица 7.1

Итог оценки константы Гамакера $C_{60}-C_{60}$

Растворитель	ПБК, мМ	ζ , мВ	ϵ_r	A_{FF} , Дж
Вода	83–260	–(25–30)	78.4	$(7.5-10) \times 10^{-20}$
Метанол	0.30	–(8–13)	32.7	$(8.7-12.5) \times 10^{-20}$
Ацетонитрил	0.20	–8 до +4	36.0	$(6.6-13.7) \times 10^{-20}$

Значения ζ -потенциала, соответствующие ПБК в ацетонитриле и метаноле варьируют в диапазоне от –15 до +3.6 мВ, тогда как в воде эти значения отрицательны: $\zeta = -(25-30)$ мВ [9, 24-26].

Принимая во внимание сходство значений A_{FF} выведенных из данных о коагуляции дисперсий фуллерена в ацетонитриле, метаноле и воде, большое различие значений ПБК в неводных растворителях и в воде следует отнести к разнице в значениях зета-потенциала вблизи ПБК и диэлектрических проницаемостей воды (78.4) и данных органических растворителей (36.0 и 32.7, соответственно).

Сходство значений A_{FF} , полученных в воде и в неводных полярных растворителях, имеет и более интересные следствия. А именно, этот результат

позволяет сделать вывод, что и в воде, как и в органических растворителях, существование какого-либо существенного вклада в энергию взаимодействия помимо молекулярного притяжения и электростатического отталкивания маловероятно. В то же время, значение $A_{FF} = 50 \times 10^{-20}$ Дж [23] предполагает наличие кокого-то мощного стабилизирующего фактора в гидрозолях.

Действительно, теоретические расчеты часто прогнозируют сильное взаимодействие между C_{60} и водой (например, работа Чои и др. [184]), что может быть понятым как разновидность выраженной гидратации, в то время как коагуляция указывает на гидрофобный характер гидрозолей фуллеренов.

Таким образом, сильное взаимодействие C_{60} с водой, включая перенос заряда, прогнозированное недавно [184], может фактически приводить к усилению диссоциации воды и созданию отрицательного значения ζ потенциала коллоидных частиц. Это согласуется с экспериментально доказанной адсорбцией анионов NO^- и «локализованным гидролизом» (см. Раздел 1.3). Следует подчеркнуть, что поляризация молекул воды сама по себе не может быть причиной электрофоретического эффекта. Другими словами, специфическое взаимодействие фуллерена с водой приводит к появлению заряда коллоидных частиц.

Что касается эффекта перезарядки в воде, то. Как уже указывалось выше, значение $\zeta = + 20$ мВ было опубликовано в литературе только лишь для одной концентрации $CaCl_2$, а именно, 10^{-4} М, в то время, как для меньших, так и для ббльших концентраций этой соли, а также в случае растворов $BaCl_2$ и $MgCl_2$, значение ζ оставалось отрицательным [23, 37]. Элимелех с сотрудниками опубликовали отрицательные значения ζ гидрозолей C_{60} в растворах хлорида кальция, хотя и менее отрицательные по сравнению с таковыми в растворах $NaCl$ и KCl , но перезарядки при этом не происходило [24-26]. Такое отличие от поведения органозолей фуллеренов следует отнести за счет лучшей сольватации катионов в воде (т. е. гидратации).

Результаты работы опубликованы в [А2, А6, А11].

7.4 Выводы к разделу 7

1. Данные о порогах коагуляции фуллерена C_{60} в метаноле для 1 : 1 электролитов, $NaClO_4$ и $(n-C_4H_9)_4N^+$, в метаноле и ацетонитриле рассмотрены в применении к теории ДЛФО. Это позволило оценить константу Гамакера взаимодействия фуллерен–фуллерен $A_{FF} = (6.6–13.7) \times 10^{-20}$ Дж, которая до сих пор еще не рассчитана теоретически.

2. Это значение близко к значению, полученному ранее другими авторами на основании данных о коагуляции гидрозолей.

3. Таким образом, можно сделать вывод о том, что любая дополнительная стабилизация за счет гидратации маловероятна. Сильное взаимодействие воды с молекулой фуллерена вплоть до переноса заряда, предсказанного квантово-химическими расчетами Чои и др., приводит к усилению диссоциации водных молекул и к существенному отрицательному заряду коллоидных частиц C_{60} в воде.

ВЫВОДЫ

На основании исследования динамического рассеяния света и электронных спектров поглощения растворов фуллерена C_{60} в полярных растворителях выявлены новые особенности и закономерности формирования наноагрегатов и их состояния в присутствии электролитов, доказана природа отрицательного заряда агрегатов и обнаружено явление перезарядки, а также оценена константа Гамакера.

1. При использовании метода физической конденсации молекулы фуллерена C_{60} в ацетонитриле, метаноле, ацетоне и их смесях с бензолом и толуолом образуют отрицательно заряженные агрегаты размерами порядка 100–600 нм, о чем свидетельствуют данные динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии, электронных спектров поглощения и электрофореза.

2. Формирование агрегатов фуллерена C_{60} в смесях бензола или толуола с ацетонитрилом при соизмеримых концентрациях соразтворителей протекает в течение десятков минут и зависит от порядка смешения компонентов. Старение систем от нескольких дней до нескольких месяцев приводит к укрупнению частиц и изменению их электрокинетического потенциала.

3. Узкая критическая область составов смешанных растворителей, в которой происходит практически полное исчезновение отдельных молекул и доминируют агрегаты, регистрируемая как с помощью электронных спектров поглощения, так и по данным динамического рассеяния света, зависит от концентрации фуллеренов (в области от 4×10^{-7} до 4×10^{-5} М).

4. Отрицательный заряд агрегатов в ацетонитриле имеет ион-радикальную природу, о чем свидетельствуют данные спектроскопии электроспрея и результаты применения ловушки радикалов. В случае агрегатов в метаноле более вероятной причиной, по аналогии с гидрозолями фуллеренов, является адсорбция ионов метилата на поверхности частиц.

5. Введение в коллоидную систему электролитов приводит к коагуляции органоэолей фуллеренов; в метаноле, ацетонитриле и его смесях с бензолом действие перхлоратов металлов и органических катионов происходит в соответствии с правилом Шульце–Гарди.

6. Наряду с коагуляцией в полярных неводных растворителях имеет место сильно выраженная перезарядка: в присутствии катионов, особенно многозарядных ионов Ba^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} , заряд частиц изменяется с отрицательного на положительный, причем значения зета-потенциала изменяются на 74–96 мВ: от –37 до +37 мВ в метаноле и от –47 до +49 мВ в ацетонитриле. Причиной является слабая сольватация катионов, что подтверждается восстановлением отрицательного заряда после введения краун-эфира и криптанда [2.2.2], связывающего катионы металлов в устойчивые комплексы.

7. Перезарядка частиц приводит в некоторых случаях к появлению второго порога коагуляции (т.н. «зон коагуляции»), причем коагулируют уже перезаряженные, т.е. положительно заряженные частицы. Влияние кислот $HClO_4$ и CF_3SO_3H также сводится к перезарядке частиц и коагуляции и носит характер кислотно-основного взаимодействия. Сходный характер носит влияние воды на золь C_{60} в ацетонитриле.

8. Трактовка данных об устойчивости органоэолей C_{60} с помощью теории ДЛФО позволила оценить значение константы Гамакера для взаимодействия фуллерен–фуллерен в вакууме: $A_{FF} = (6.6–13.7) \times 10^{-20}$ Дж. Сопоставление с данными для гидрозоелей C_{60} позволяет сделать вывод об отсутствии сильных специфических взаимодействий фуллерена с молекулами воды, за исключением тех из них, которые приводят к образованию отрицательного заряда коллоидных частиц.

9. Золи C_{60} в ацетонитриле, полученные диспергационным методом, проявляют свойства, в общих чертах сходные со свойствами органоэоля, полученного конденсационным методом, но воспроизводимость результатов ниже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sabirov D. S. Information entropy of fullerenes / D. S. Sabirov, E. Ōsawa // *J. Chem. Inform. Model.* – 2015. – Vol. 55, N.8. – P. 1576–1584.
2. Shen Y. Fullerene assemblies toward photo–energy conversions / Y. Shen, T. Nakanishi // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16, N.16. – P. 7199–7204.
3. Electrochemical observation of single collision events: fullerene nanoparticles / E. J. E. Stuart, K. Tschulik, C. Batchelor–McAuley, R. G. Compton // *ACS Nano.* – 2014. – Vol. 8, N.8. – P. 7648–7654.
4. Gao F. Charge generation in polymer–fullerene bulk–heterojunction solar cells / F. Gao, O. Inganäs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16, N.38. – P. 20291–20304.
5. On the origin of C₆₀ fullerene solubility in aqueous solution / Y. I. Prylutskyy, V. I. Petrenko, O. I. Ivankov [et al.] // *Langmuir* – 2014. – Vol. 30, N.14. – P. 3967–3970.
6. Electronic excitations of C₆₀ aggregates / A. L. Montero–Alejo, E. Menendez–Proupin, M. E. Fuentes [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14, N.37. – P. 13058–13066.
7. Molecular dynamics simulations of the solvent– and thermal history–dependent structure of the PCBM fullerene derivative / F. Frigerio, M. Casalegno, C. Carbonera [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22, N.12. – P. 5434–5443.
8. Электрохимия фуллеренов и их производных / В. В. Янилкин, В. П. Губская, В. И. Морозов [и др.] // *Электрохимия* – 2003. – Т. 39, №11. – С. 1285–1303.
9. Mchedlov–Petrossyan N. O. Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry / N. O. Mchedlov–Petrossyan // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113, N.7. – P. 5149–5193.

10. Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине; Киев: Академперіодика, 2014; 768 с.
11. Wang Y. M. Aggregates of fullerene C₆₀ and C₇₀ formed at the gas–water interface and in DMSO/water mixed solvents. A spectral study / Y. M. Wang, P. V. Kamat, L. K. Patterson // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, N.34. – P. 8793–8797.
12. Безмельницын В. Н. Фуллерены в растворах / В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь // *Усп. физ. наук.* – 1998. – Т. 168, №11. – С. 1195–1220.
13. Interaction between colloidal particles of C₆₀ hydrosol and cationic dyes / N. O. Mchedlov–Petrossyan, V. K. Klochkov, G. V. Andrievsky, A. A. Ishchenko // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 341, N.3–4. – P. 237–244.
14. Recent applications of carbon–based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review / K. Scida, P. W. Stege, G. Haby [et al.] // *Analyt. Chim. Acta* – 2011. – Vol. 691, N.1–2. – P. 6–17.
15. Ying Q. Solution behavior of buckminsterfullerene (C₆₀) in benzene / Q. Ying, J. Marecek, B. Chu // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 101, N.4. – P. 2665–2672.
16. Y.–P. Sun, B. Ma, C. E. Bunker, B. Liu All–Carbon Polymers (Polyfullerenes) from Photochemical Reactions of Fullerene Clusters in Room–Temperature Solvent Mixtures / Y.–P. Sun, B. Ma, C. E. Bunker, B. Liu // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, N.51. – P. 12705–12711.
17. Bezmelnitsin V. N. Cluster origin of fullerene solubility / V. N. Bezmelnitsin, A. V. Eletsii, E. V. Stepanov // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, N.27. – P. 6665–6667.
18. Avdeev M. V. Models of cluster formation in solutions of fullerenes / M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, T. V. Tropin // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 84, N.8. – P. 1273–1283.

19. Ghosh H. N. Aggregation of C_{70} in solvent mixtures / H. N. Ghosh, A. V. Sapre, J. P. Mittal // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, N.22. – P. 9439–9443.
20. Nath S. Effect of solvent polarity on the aggregation of C_{60} / S. Nath, H. Pal, A. V. Sapre // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 327, N.3–4. – P. 143–148.
21. Solubility of light fullerenes in organic solvents / K. N. Semenov, N. A. Charykov, V. A. Keskinov [et al.] // *J. Chem. Eng. Data* – 2010. – Vol. 55, N.1. – P. 13–36.
22. Jafvert C. T. Buckminsterfullerene's (C_{60}) octanol–water partition coefficient (K_{ow}) and aqueous solubility / C. T. Jafvert, P. P. Kulkarni // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42, N.16. – P. 5945–5950.
23. Characterizing the impact of preparation method on fullerene cluster structure and chemistry / J. A. Brant, J. Labille, J.–Y. Bottero, M. R. Wiesner // *Langmuir* – 2006. – Vol. 22, N.8. – P. 3878–3885.
24. Chen K. L. Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C_{60}) nanoparticles / K. L. Chen, M. Elimelech // *Langmuir* – 2006. – Vol. 22, N.26. – P. 10994–11001.
25. Chen K. L. Relating colloidal stability of fullerene (C_{60}) nanoparticles to nanoparticle charge and electrokinetic properties / K. L. Chen, M. Elimelech // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43, N.19. – P. 7270–7276.
26. Meng Z. Aggregation rate and fractal dimension of fullerene nanoparticles via simultaneous multiangle static and dynamic light scattering measurement / Z. Meng, S. M. Hashmi, M. Elimelech // *J. Colloid Int. Sci.* – 2013. – Vol. 392, –P. 27–33.
27. Ma X. Fullerene C_{60} : surface energy and interfacial interactions in aqueous systems / X. Ma, B. Wigington, D. Bouchard // *Langmuir* – 2010. – Vol. 26, N.14. – P. 11886–11893.
28. Hotze E. M. Theoretical Framework for nanoparticle reactivity as a function of aggregation state / E. M. Hotze, J.–Y. Bottero, M. R. Wiesner // *Langmuir* – 2010. – Vol. 26, N.13. – P. 11170–11175.

29. Nanoparticles of Fullerene C₆₀ from Engineering of Antiquity / S. Deguchi, S.-a. Mukai, T. Yamazaki [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114, N.2. – P. 849–856.
30. Size effect on UV–Vis absorption properties of colloidal C₆₀ particles in water / H. Kato, A. Nakamura, K. Takahashi, S. Kinugasa // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11, N.25. – P. 4946–4948.
31. Alteration of nC₆₀ in the presence of environmentally relevant carboxylates / X. Chang, L. K. Duncan, J. Jinschek, P. J. Vikesland // *Langmuir* – 2012. – Vol. 28, N.20. – P. 7622–7630.
32. Association of Hg²⁺ with aqueous (C₆₀)_n aggregates facilitates increased bioavailability of Hg²⁺ in zebrafish (*danio rerio*) / T. B. Henry, S. J. Wileman, H. Boran, P. Sutton // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 47, N.17. – P. 9997–10004.
33. Facile preparation of aqueous fullerene C₆₀ nanodispersions / S. M. Andreev, D. D. Purgina, E. N. Bashkatova [et al.] // *Nanotechnol. Russia* – 2014. – Vol. 9, N.7–8. – P. 369–379.
34. Study of fullerene aqueous dispersion prepared by novel dialysis method: simple way to fullerene aqueous solution / S. Andreev, D. Purgina, E. Bashkatova [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct.* – 2015. – Vol. 23, N.9. – P. 792–800.
35. Astefanei A. Characterisation and determination of fullerenes: A critical review / A. Astefanei, O. Núñez, M. T. Galceran // *Analyt. Chim. Acta* – 2015. – Vol. 882, –P. 1–21.
36. Aich N. Preparation and characterization of stable aqueous higher–order fullerenes / N. Aich, J. R. V. Flora, N. B. Saleh // *Nanotechnol.* – 2012. – Vol. 23, N.5. – P. 055705.
37. Brant J. Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems / J. Brant, H. Lecoanet, M. R. Wiesner // *J Nanopart Res.* – 2005. – Vol. 7, N.4–5. – P. 545–553.

38. Alargova R. G. Stable colloidal dispersions of fullerenes in polar organic solvents / R. G. Alargova, S. Deguchi, K. Tsujii // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123, N.43. – P. 10460–10467.
39. Aggregation and interactions of C_{60} and C_{70} fullerenes in neat N-methylpyrrolidinone and in N-methylpyrrolidinone/toluene mixtures / M. Alfè, B. Apicella, R. Barbella [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 405, N.1–3. – P. 193–197.
40. Non-reversible solvatochromism in N-methyl-2-pyrrolidone/toluene mixed solutions of fullerene C_{60} / O. A. Kyzyma, T. O. Kyrey, M. V. Avdeev [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 556, –P. 178–181.
41. Laser flash photolysis study on photochemical and photophysical properties of C_{60} fine particle / M. Fujitsuka, H. Kasai, A. Masuhara [et al.] // *Chem. Letters* – 1997. – Vol. 26, N.12. – P. 1211–1212.
42. Some enthalpies of solution of C_{60} and C_{70} . Thermodynamics of the temperature dependence of fullerene solubility / A. L. Smith, E. Walter, M. V. Korobov, O. L. Gurvich // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, N.16. – P. 6775–6780.
43. Tomiyama T. Solubility and partial specific volumes of C_{60} and C_{70} / T. Tomiyama, S. Uchiyama, H. Shinohara // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 264, N.1–2. – P. 143–148.
44. Beck M. T. Solubility and molecular state of C_{60} and C_{70} in solvents and solvent mixtures / M. T. Beck // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – Vol. 70, N.10. – P. 1881–1887.
45. Heymann D. Solubility of C_{60} in alcohols and alkanes / D. Heymann // *Carbon* – 1996. – Vol. 34, N.5. – P. 627–631.
46. Cluster growth and dissolution of fullerenes in non-polar solvents / V. L. Aksenov, M. V. Avdeev, T. V. Tropin [et al.] // *J. Mol. Liquids* – 2006. – Vol. 127, N.1–3. – P. 142–144.

47. К вопросу образования кластеров фуллерена в сероуглероде: данные малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярной динамики / М. В. Авдеев, Т. В. Тропин, В. Л. Аксенов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – Т., №12. – С. 3–10.
48. Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллеренов / Т. В. Тропин, М. В. Авдеев, В. Б. Приезжев, В. Л. Аксенов // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83, №9. – С. 467–472.
49. Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents / R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents // The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – Vol. 97, N.13. – P. 3379–3383.
50. Solubility of C_{60} in organic solvents / N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan [et al.] // J. Org. Chem. – 1992. – Vol. 57, N.22. – P. 6077–6079.
51. Solubility of C_{70} in organic solvents / N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan [et al.] // Fullerene Sci. Technol. – 1994. – Vol. 2, N.3. – P. 233–246.
52. Ruelle P. Changes of molar volume from solid to liquid and solution: the particular case of C_{60} / P. Ruelle, A. Farina–Cuendet, U. W. Kesselring // J. Amer. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118, N.7. – P. 1777–1784.
53. Marcus Y. Solubilities of buckminsterfullerene and sulfur hexafluoride in various solvents / Y. Marcus // J. Phys. Chem. B – 1997. – Vol. 101, N.42. – P. 8617–8623.
54. Solubility of C_{60} Fullerene / Y. Marcus, A. L. Smith, M. V. Korobov [et al.] // J. Phys. Chem. B – 2001. – Vol. 105, N.13. – P. 2499–2506.
55. Makitra R. G. Solvent Effects on the Solubility of C_{60} fullerene / R. G. Makitra, R. E. Pristanskii, R. I. Flyunt // Russ. J. General Chem. – 2003. – Vol. 73, N.8. – P. 1227–1232.
56. Pushkarova Y. A procedure for meaningful unsupervised clustering and its application for solvent classification / Y. Pushkarova, Y. Kholin // Cent. Europ. J. Chem. – 2014. – Vol. 12, N.5. – P. 594–603.

57. Deguchi S. Top-down preparation of dispersions of C_{60} nanoparticles in organic solvents / S. Deguchi, S.-a. Mukai // Chem. Lett. – 2006. – Vol. 35, N.4. – P. 396–397.
58. Calorimetric studies of solvates of C_{60} and C_{70} with aromatic solvents / M. V. Korobov, A. L. Mirakyan, N. V. Avramenko [et al.] // J. Phys. Chem. B – 1999. – Vol. 103, N.8. – P. 1339–1346.
59. Дикий В. В. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} / В. В. Дикий, Г. Я. Кабо // Усп. хим. – 2000. – Т. 69, №2. – с. 107–117.
60. Talyzin A. V. C_{70} in benzene, hexane, and toluene solutions / A. V. Talyzin, I. Engström // J. Phys. Chem. B – 1998. – Vol. 102, N.34. – P. 6477–6481.
61. Solvent Molecules in Crystalline C_{60} / E. V. Skokan, V. I. Privalov, I. V. Arkhangel'skii, V. Y. Davydov // J. Phys. Chem. B – 1999. – Vol. 103, N.12. – P. 2050–2053.
62. C_{60} in Water: Nanocrystal Formation and Microbial Response / J. D. Fortner, D. Y. Lyon, C. M. Sayes [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 39, N.11. – P. 4307–4316.
63. Hungerbuehler H. Incorporation of C_{60} into artificial lipid membranes / H. Hungerbuehler, D. M. Guldi, K. D. Asmus // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115, N.8. – P. 3386–3387.
64. Solvent effects on the electronic spectrum of C_{60} / S. H. Gallagher, R. S. Armstrong, P. A. Lay, C. A. Reed // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99, N.16. – P. 5817–5825.
65. Rudalevige T. Spectroscopic studies of fullerene aggregates / T. Rudalevige, A. H. Francis, R. Zand // J. Phys. Chem. A – 1998. – Vol. 102, N.48. – P. 9797–9802.
66. Török G. Small-angle neutron-scattering study of anomalous C_{60} clusterization in toluene / G. Török, V. T. Lebedev, L. Cser // Phys. Solid State. – 2002. – Vol. 44, N.3. – P. 572–573.

67. Bokare A. D. C_{60} Aggregate Structure and Geometry in Nonpolar *o*-Xylene / A. D. Bokare, A. Patnaik // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – Vol. 109, N.1. – P. 87–92.
68. Semenov K. N. The solubility of fullerenes in *n*-alkanols-1 / K. N. Semenov, N. A. Charykov, O. V. Arapov // *Russ. J. Phys. Chem. A* – 2008. – Vol. 82, N.8. – P. 1318–1326.
69. Self-organization C_{60} nanoparticles in toluene solution / L. A. Bulavin, I. I. Adamenko, V. M. Yashchuk [et al.] // *J. Mol. Liquids* – 2001. – Vol. 93, N.1–3. – P. 187–191.
70. Fullerene oxidation and clustering in solution induced by light / R. Dattani, K. F. Gibson, S. Few [et al.] // *J. Colloid Int. Sci.* – 2015. – Vol. 446, –P. 24–30.
71. Stukalin E. B. Solvation free energies of the fullerenes C_{60} and C_{70} in the framework of polarizable continuum model / E. B. Stukalin, M. V. Korobov, N. V. Avramenko // *J. Phys. Chem. B* – 2003. – Vol. 107, N.36. – P. 9692–9700.
72. Thermodynamic properties of C_{60} fullerene solutions in individual and mixed organic solvents / A. M. Kolker, N. I. Islamova, N. V. Avramenko, A. V. Kozlov // *J. Mol. Liquids* – 2007. – Vol. 131–132, –P. 95–100.
73. Mchedlov–Petrossyan N. O. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view / N. O. Mchedlov–Petrossyan // *J. Mol. Liquids* – 2011. – Vol. 161, N.1. – P. 1–12.
74. Ginzburg B. M. Supramolecular benzene structure and its changes under the action of dissolved fullerenes / B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, A. V. Yakimanskii // *Crystallogr. Reports* – 2011. – Vol. 56, N.2. – P. 238–241.
75. Ginzburg B. M. Permittivity of low-concentration C_{60} fullerene solutions in *p*-xylene / B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, S. Shukhiev // *Technical Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 35, N.6. – P. 491–493.

76. Scrivens W. A. Potent solvents for C₆₀ and their utility for the rapid acquisition of ¹³C NMR data for fullerenes / W. A. Scrivens, J. M. Tour // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – Vol., N.15. – P. 1207–1209.
77. Sun Y.–P. C₇₀ in solvent mixtures / Y.–P. Sun, C. E. Bunker // *Nature* – 1993. – Vol. 365, N.6445. – P. 398–398.
78. Nath S. Effect of solvent polarity on the aggregation of fullerenes: a comparison between C₆₀ and C₇₀ / S. Nath, H. Pal, A. V. Sapre // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 360, N.5–6. – P. 422–428.
79. Reed C. A. Discrete fulleride anions and fullerenium cations / C. A. Reed, R. D. Bolskar // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, N.3. – P. 1075–1120.
80. Howard C. A. Computer simulations of fulleride anions in metal–ammonia solutions / C. A. Howard, N. T. Skipper // *J. Phys. Chem. B* – 2009. – Vol. 113, N.11. – P. 3324–3332.
81. Rana M. K. Solvation of fullerene and fulleride ion in liquid ammonia: Structure and dynamics of the solvation shells / M. K. Rana, A. Chandra // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 137, N.13. – P. 134501.
82. Synthesis of ¹⁴C–Labeled C₆₀, its suspension in water, and its uptake by human keratinocytes / W. A. Scrivens, J. M. Tour, K. E. Creek, L. Pirisi // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116, N.10. – P. 4517–4518.
83. Deguchi S. Stable dispersions of fullerenes, C₆₀ and C₇₀, in water. preparation and characterization / S. Deguchi, R. G. Alargova, K. Tsujii // *Langmuir* – 2001. – Vol. 17, N.19. – P. 6013–6017.
84. Duncan L. K. C₆₀ colloid formation in aqueous systems: effects of preparation method on size, structure, and surface charge / L. K. Duncan, J. R. Jinschek, P. J. Vikesland // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42, N.1. – P. 173–178.
85. Impact of natural organic matter on the physicochemical properties of aqueous C₆₀ nanoparticles / B. Xie, Z. Xu, W. Guo, Q. Li // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42, N.8. – P. 2853–2859.

86. Reliable prediction of heat of vaporization of n-alkanes at 298.15 K / S. P. Jovanović, Z. M. Marković, D. N. Kleut [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 75, N.7. – P. 965–973.
87. Antibacterial activity of fullerene water suspensions (nC_{60}) is not due to ROS-mediated damage / D. Y. Lyon, L. Brunet, G. W. Hinkal [et al.] // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8, N.5. – P. 1539–1543.
88. Stable colloidal dispersions of C_{60} fullerenes in water: evidence for genotoxicity / A. Dhawan, J. S. Taurozzi, A. K. Pandey [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 40, N.23. – P. 7394–7401.
89. The mechanism of cell-damaging reactive oxygen generation by colloidal fullerenes / Z. Markovic, B. Todorovic-Markovic, D. Kleut [et al.] // Biomaterials – 2007. – Vol. 28, N.36. – P. 5437–5448.
90. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes / G. V. Andrievsky, M. V. Kosevich, O. M. Vovk [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1995. – Vol., N.12. – P. 1281–1282.
91. On the Stability of Fullerene C_{60} in Aqueous Medium / M. Gál, V. Kolivoška, L. Kavan [et al.] // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct. – 2012. – Vol. 20, N.8. – P. 737–742.
92. The C_{60} fullerene molecules integration by ds-, ss-DNA molecules in fluids: Optical spectroscopy characterization of the biointerface organization / O. Kysil, I. Sporysh, E. Buzaneva [et al.] // Mater. Sci. Eng.: B – 2010. – Vol. 169, N.1–3. – P. 85–88.
93. Cheng X. Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C_{60} fullerene / X. Cheng, A. T. Kan, M. B. Tomson // J. Chem. Eng. Data – 2004. – Vol. 49, N.3. – P. 675–683.
94. Antibacterial Activity of Fullerene Water Suspensions: Effects of Preparation Method and Particle Size / D. Y. Lyon, L. K. Adams, J. C. Falkner, P. J. J. Alvarez // Environ. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 40, N.14. – P. 4360–4366.

95. Bouchard D. Colloidal properties of aqueous fullerenes: isoelectric points and aggregation kinetics of C_{60} and C_{60} derivatives / D. Bouchard, X. Ma, C. Isaacson // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43, N.17. – P. 6597–6603.
96. Temporal Changes in Aqu/ C_{60} Physical–Chemical, Deposition, and Transport Characteristics in Aqueous Systems / C. Isaacson, W. Zhang, T. Powell [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45, N.12. – P. 5170–5177.
97. Evaluation of extraction methods for quantification of aqueous fullerenes in urine / T. M. Benn, B. F. G. Pycke, P. Herckes [et al.] // *Analyt. Bioanalyt. Chem.* – 2010. – Vol. 399, N.4. – P. 1631–1639.
98. Selective solution–phase generation and oxidation reaction of C_{60n-} ($n = 1,2$) and formation of an aqueous colloidal solution of C_{60} / X. Wei, M. Wu, L. Qi, Z. Xu // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1997. – Vol., N.7. – P. 1389–1394.
99. Lovern S. B. Behavioral and physiological changes in daphnia magna when exposed to nanoparticle suspensions (Titanium Dioxide, nano- C_{60} , and $C_{60}H_xC_{70}H_x$) / S. B. Lovern, J. R. Strickler, R. Klaper // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 41, N.12. – P. 4465–4470.
100. Hou W.–C. Photochemical Transformation of Aqueous C_{60} Clusters in Sunlight / W.–C. Hou, C. T. Jafvert // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43, N.2. – P. 362–367.
101. 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. – Vol. 93, N.24. – P. 4343–4346.
102. Ma X. Formation of Aqueous Suspensions of Fullerenes / X. Ma, D. Bouchard // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43, N.2. – P. 330–336.
103. Li L. Repulsive solvent–induced interaction between C_{60} fullerenes in water / L.Li, D.Bedrov, G.D.Smith // *Phys. Rev. E* – 2005. – Vol. 71, N.1. – P. 011502.

104. Malaspina T. Structure and UV–vis spectrum of C₆₀ fullerene in ethanol: a sequential molecular dynamics/quantum mechanics study / T. Malaspina, E. E. Fileti, R. Rivelino // *J. Phys. Chem. B* – 2007. – Vol. 111, N.41. – P. 11935–11939.

105. Theoretical calculations of the structure and UV–vis absorption spectra of hydrated C₆₀ fullerene / R. Rivelino, A. M. Maniero, F. V. Prudente, L. S. Costa // *Carbon* – 2006. – Vol. 44, N.14. – P. 2925–2930.

106. dos Santos R. B. A theoretical evaluation of the effect of water on the electronic properties of low density amorphous carbon nanoparticles / R. B. dos Santos, F. de Brito Mota, R. Rivelino // *Carbon* – 2012. – Vol. 50, N.8. – P. 2788–2795.

107. Н. О. Мчедлов–Петросян Растворы фуллерена C₆₀: коллоидный аспект / Н. О. Мчедлов–Петросян // *Хімія, фізика та технологія поверхні* – 2010. – Т. 1, №1. – с. 19–37.

108. pH, ionic strength and dissolved organic matter alter aggregation of fullerene C₆₀ nanoparticles suspensions in wastewater / Y. Yang, N. Nakada, R. Nakajima [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – Vol. 244–245, –P. 582–587.

109. Influence of ions on the coagulation and removal of fullerene in aqueous phase / L. Zhang, Q. Zhao, S. Wang [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2014. – Vol. 466–467, –P. 604–608.

110. The role of humic acid in stabilizing fullerene (C₆₀) suspensions / L.–q. Zhang, Y.–k. Zhang, X.–c. Lin [et al.] // *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* – 2014. – Vol. 15, N.8. – P. 634–642.

111. Stability of C₆₀ nanoparticles in aquatic systems / H. Fang, B. B. Shen, J. Jing [et al.] // *Envir. Sci.* – 2014. – Vol. 35, N.4. – P. 1337–1342.

112. Colloidal stability of (functionalised) fullerenes in the presence of dissolved organic carbon and electrolytes / J. J. H. Haftka, P. S. Bauerlein, E. Emke [et al.] // *Environ. Sci.: Nano* – 2015. – Vol. 2, N.3. – P. 280–287.

113. Structure and toxicity of aqueous fullerene C₆₀ solutions / E. A. Kyzyma, A. A. Tomchuk, L. A. Bulavin [et al.] // *J. Synch. Investig.* – 2015. – Vol. 9, N.1. – P. 1–5.
114. Pettibone J. M. Research highlights: detecting, characterizing and quantifying the presence and impact of carbon nanomaterials in environmental systems / J. M. Pettibone, S. M. Louie // *Environ. Sci.: Nano* – 2015. – Vol. 2, N.4. – P. 308–311.
115. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.; М.: Химия, 1989; 462 с.
116. Deryagin B. V. The Stability of colloid systems (theoretical aspects) / B. V. Deryagin // *Russ. Chem. Rev.* – 1979. – Vol. 48, N.4. – P. 363–388.
117. Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер Поверхностные силы; Москва: Наука, 1985; 398 с.
118. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры / И.Ф. Ефремов / Ленинград: Химия, 1971; 192 с.
119. Взаимодействие полиметиновых красителей с частицами гидрозоля фуллерена C₆₀ / Н. О. Мчедлов–Петросян, В. К. Клочков, Г. В. Андриевский [и др.] // *Журн. научн. и прикл. фотогр, и кинематогр.* – 2001. – Т. 46, № 1. – с. 3–12.
120. C₆₀-Fullerenes: detection of intracellular photoluminescence and lack of cytotoxic effects / N. Levi, R. R. Hantgan, M. O. Lively [et al.] // *J. Nanobiotechnol.* – 2006. – Vol. 4, N.1. – P. 1–11.
121. Datta K. Aggregation of [70]fullerene in presence of acetonitrile: A chemical kinetic experiment / K. Datta, A. K. Mukherjee // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 124, N.14. – P. 144509.
122. Aggregation of fullerene, C₆₀, in benzonitrile / S. Nath, H. Pal, D. K. Palit [et al.] // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – Vol. 102, N.50. – P. 10158–10164.
123. Izutsu K. Acid–base dissociation constants in dipolar aprotic solvents / K. Izutsu // London: Blackwell Sci Pub, 1990; 166 p.

124. Gun'kin I. F. Effect of nature of organic solvent on the absorption spectrum of C_{60} fullerene / I. F. Gun'kin, N. Y. Loginova // Russ. J. General Chem. – 2006. – Vol. 76, N.12. – P. 1911–1913.

125. Features of self-aggregation of C_{60} molecules in toluene prepared by different methods / U. Makhmanov, O. Ismailova, A. Kokhkharov [et al.] // Phys. Lett. A. – 2016. – Vol. 380, N.24. – P. 2081–2084.

126. Solubility of light fullerenes in styrene / K. N. Semenov, N. A. Charykov, N. I. Alekseyev, O. V. Arapov // J. Chem. Eng. Data – 2009. – Vol. 54, N.3. – P. 756–761.

127. The solubility of C_{70} in n-alkanols—1 C_1 – C_{11} over the temperature range 20–80°C / K. N. Semenov, N. A. Charykov, O. V. Arapov [et al.] // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2008. – Vol. 82, N.5. – P. 753–757.

128. Mesoscale aggregation properties of C_{60} in toluene and chlorobenzene / R.–H. Guo, C.–C. Hua, P.–C. Lin [et al.] // Soft Matter – 2016. – Vol. 12, N.29. – P. 6300–6311.

129. Ginzburg B. M. On the Supermolecular Structure of Fullerene C_{60} Solutions / B. M. Ginzburg, S. Tuichiev // J. Macromol. Sci., Part B – 2005. – Vol. 44, N.4. – P. 517–530.

130. Ginzburg B. M. Variations in the structure of aromatic solvents under the influence of microadditives of the C_{60} fullerene / B. M. Ginzburg, S. Tuichiev // Crystallogr. Rep. – 2007. – Vol. 52, N.1. – P. 108–111.

131. Ginzburg B. M. Variations in the structure of aromatic solvents under the influence of dissolved fullerene C_{70} / B. M. Ginzburg, S. Tuichiev // Crystallogr. Rep. – 2008. – Vol. 53, N.4. – P. 645–650.

132. Step–Wise Concentration Influence of Fullerenes C_{60} and C_{70} on the Various Parameters of Condensed Systems / B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, D. Rashidov [et al.] // J. Macromol. Sci., Part B – 2015. – Vol. 54, N.5. – P. 533–543.

133. Ginzburg B. M. Effect of C₆₀ fullerene on the boiling point of its solutions in some aromatic solvents / B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, S. K. Tabarov // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82, N.3. – P. 387–390.
134. Amer M. S. A brillouin scattering study of C₆₀/toluene mixtures / M. S. Amer, M. Bennett, J. F. Maguire // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 457, N.4–6. – P. 329–331.
135. Single crystal X-ray structure of benzene-solvated C₆₀ / M. F. Meidine, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1992. – Vol., N.20. – P. 1534–1537.
136. Talyzin A. C₆₀ and C₇₀ Solvates Studied by Raman Spectroscopy / A. Talyzin, U. Jansson // J. Phys. Chem. B – 2000. – Vol. 104, N.21. – P. 5064–5071.
137. Solution behaviour of C₆₀ fullerene in N-Methylpyrrolidinone/toluene mixtures / M. Alfè, R. Barbella, A. Bruno [et al.] // Carbon – 2005. – Vol. 43, N.3. – P. 665–667.
138. Experimental investigation of C₆₀/NMP/toluene solutions by UV-Vis spectroscopy and small-angle neutron scattering / T. V. Tropin, T. O. Kyrey, O. A. Kyzyma [et al.] // J. Synchron. Investig. – 2013. – Vol. 7, N.1. – P. 1–4.
139. Kinetics of cluster growth in polar solutions of fullerene: Experimental and theoretical study of C₆₀/NMP solution / T. V. Tropin, N. Jargalan, M. V. Avdeev [et al.] // J. Mol. Liquids – 2012. – Vol. 175, – P. 4–11.
140. Beck M. T. Solubility of C₆₀ / M. T. Beck, G. Mándi // Fullerene Sci. Technol. – 1997. – Vol. 5, N.2. – P. 291–310.
141. The Role of Molecular Clusters in the Filling of Carbon Nanotubes / T. W. Chamberlain, A. M. Popov, A. A. Knizhnik [et al.] // ACS Nano – 2010. – Vol. 4, N.9. – P. 5203–5210.
142. Wohlfarth C. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry; Lechner, M. D., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008, p 784.

143. Swain B. B. Mutual correlation factor in binary mixtures of alcohols and toluene / B. B. Swain // *Curr. Sci.* – 1984. – Vol. 53, N.17. – P. 913–915.
144. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер // М.: Наука, 1986, 208 с.
145. Chang X. Uncontrolled Variability in the Extinction Spectra of C₆₀ Nanoparticle Suspensions / X. Chang, P. J. Vikesland // *Langmuir* – 2013. – Vol. 29, N.31. – P. 9685–9693.
146. Structure and photophysics in C₆₀-micellar solutions / J. Eastoe, E. R. Crooks, A. Beeby, R. K. Heenan // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 245, N.6. – P. 571–577.
147. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry / C. Reichardt, T. Welton // Wiley, 2011; 718 p.
148. Polarity of binary solvent mixtures: Determination of E_T(30)-values and correlation with kinetic solvent effects / H. Elias, G. Gumbel, S. Neitzel, H. Volz // *Fresenius' Z. analyt. Chemie* – 1981. – Vol. 306, N.4. – P. 240–244.
149. Крестов Г. А. Физико-химические свойства бинарных растворителей / Г. А. Крестов, Л. С. Афанасьев, Л. С. Ефремова // Ленинград: Химия, 1988, 688 с.
150. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena / A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter [et al.] // *J. Colloid Int. Sci.* – 2007. – Vol. 309, N. 2. – P. 194–224.
151. Ohshima H. A Simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles / H. Ohshima // *J. Colloid Int. Science* – 1994. – Vol. 168, N. 1. – P. 269–271.
152. D'Aprano A. Ion pairing in protic and aprotic solvents of intermediate dielectric constant at 25[degree]C / A. D'Aprano, M. Goffredi, R. Triolo // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* – 1975. – Vol. 71, N. 0. – P. 1188–1191.

153. Ion association of alkaline and alkaline–earth metal perchlorates in acetonitrile / P. Eberspächer, E. Wismeth, R. Buchner, J. Barthel // *J. Mol. Liquids* – 2006. – Vol. 129, N. 1–2. – P. 3–12.

154. Kalugin O. N. Ion association and solvation in solutions of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Ni^{2+} perchlorates in acetonitrile: Conductometric study / O. N. Kalugin, V. N. Agieienko, N. A. Otroshko // *J. Mol. Liquids* – 2012. – Vol. 165. – P. 78–86.

155. Sastri V. S. In *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes* / V. S. Sastri, J.–C. Bünzli, V. R. Rao [et al.] // Amsterdam: Elsevier, 2003, p. 481–567.

156. Kalidas C. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents / C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, N. 3. – P. 819–852.

157. Shinohara, H., Tagmatarchis, N. *Endohedral metallofullerenes: Fullerenes with metal inside* / H. Shinohara, N. Tagmatarchis // Chichester: John Wiley & Sons, 2015, 288 p.

158. Aoyagi S. A layered ionic crystal of polar $Li@C_{60}$ superatoms / S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa [et al.] // *Nat. Chem.* – 2010. – Vol. 2, N. 8. – P. 678–683.

159. Ohkubo K. Strong supramolecular binding of $Li^+@C_{60}$ with sulfonated meso–tetraphenylporphyrins and long–lived photoinduced charge separation / K. Ohkubo, Y. Kawashima, S. Fukuzumi // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48, N. 36. – P. 4314–4316.

160. Zimmerman P. A. Formation and Detection of Fullerene Metal Complexes Using Time–of–Flight Secondary Ion Mass Spectrometry / P. A. Zimmerman, D. M. Hercules // *Appl. Spectrosc.* – 1993. – Vol. 47, N. 10. – P. 1545–1547.

161. Bohme D. K. PAH [polycyclic aromatic hydrocarbons] and fullerene ions and ion/molecule reactions in interstellar and circumstellar chemistry / D. K. Bohme // *Chem. Rev.* – 1992. – Vol. 92, N. 7. – P. 1487–1508.

162. Exohedral interaction in cationic lithium metallofullerenes / M. Robledo, F. Martín, M. Alcamí, S. Díaz-Tendero // *Theor. Chem. Acc.* – 2013. – Vol. 132, N. 4. – P. 1–8.
163. Fujinaga, T. Electrochemical characteristics of trifluoromethanesulphonic acid and its salts in nonaqueous solvents / T. Fujinaga, I. Sakamoto // *Pure Appl. Chem.* – 1980. – Vol. 52, N. 5. – P. 1387–1396.
164. Kolthoff, I. M. Acid–base equilibriums in dipolar aprotic solvents / I. M. Kolthoff // *Analytical Chemistry.* – 1974. – Vol. 46, N. 13. – P. 1992–2003.
165. Cliffel D. E. Electrochemical Studies of the Protonation of C_{60}^- and $(C_{60})_2^-$ / D. E. Cliffel, A. J. Bard // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, N. 33. – P. 8140–8143.
166. Study of acid–base and redox equilibria for the $C_{60}/C_{60}H_2$ system in dimethyl sulfoxide solvent / M. E. Niyazymbetov, D. H. Evans, S. A. Lerke [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, N. 49. – P. 13093–13098.
167. pK_a of Singly reduced C_{60} encapsulated in [γ]–cyclodextrin / V. Ohlendorf, A. Willnow, H. Hungerbuhler [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* – 1995. –, N. 7. – P. 759–760.
168. Taming superacids: Stabilization of the fullerene cations HC_{60}^+ and C_{60}^+ / C. A. Reed, K.–C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller // *Science* – 2000. – Vol. 289, N. 5476. – P. 101–104.
169. Solubility and size separation of large fullerenes in concentrated sulfuric acids / P. K. Rai, A. N. G. Parra–Vasquez, H. Peng [et al.] // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – Vol. 111, N. 48. – P. 17966–17969.
170. Robinson R. A. Electrolyte solutions: the measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes / R. A. Robinson, R. H. Stokes // London: Academic Press, 1959. – 559 p.
171. Conductometric study of calcium(II), strontium(II), and barium(II) perchlorates in methanol–ethylene glycol mixtures / H. Doe, H. Ohe, H. Matoba [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Japan* – 1990. – Vol. 63, N. 10. – P. 2785–2789.

172. Ohshima H. Accurate analytic expressions for the surface charge density/surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle / H. Ohshima, T. W. Healy, L. R. White // *J. Colloid Int. Sci.* – 1982. – Vol. 90, N. 1. – P. 17–26.

173. Lyklema J. Surface charges and electrokinetic charges: Distinctions and juxtapositionings / J. Lyklema // *Coll. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspects* – 2011. – Vol. 376, N. 1–3. – P. 2–8.

174. Ravindran S. Overcharging of Nanoparticles in Electrolyte Solutions / S. Ravindran, J. Wu // *Langmuir* – 2004. – Vol. 20, N. 17. – P. 7333–7338.

175. Lyklema J. Overcharging, charge reversal: Chemistry or physics? / J. Lyklema // *Coll. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspects.* – 2006. – Vol. 291, N. 1–3. – P. 3–12.

176. Coordination phenomena of alkali metal, alkaline earth metal, and indium ions with the 1,3,6-naphthalenetrisulfonate ion in protic and aprotic solvents / X. Chen, M. Hojo, Z. Chen, M. Kobayashi // *J. Mol. Liquids* – 2016. – Vol. 214, N. – P. 369–377.

177. Derjaguin B. V. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes / B. V. Derjaguin, L. Landau // *Acta Phys. Chim. URSS.* – 1941. – Vol. 14, N. – P. 633–662.

178. Tadros T. In *Colloid Stability* / T. Tadros // Amsterdam:Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006, p 1–22.

179. Nanoparticle technology handbook / M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama // Amsterdam: Elsevier, 2012, 730 p.

180. Духин С. С. Взаимодействие двух идентичных сферических коллоидных частиц на больших расстояниях / С. С. Духин, Б. В. Дерягин, Н. М. Семенихин // *Докл. АН СССР.* – 1970. – Т. 192, № 2. – С. 357–360.

181. Lyklema J. Joint development of insight into colloid stability and surface conduction / J. Lyklema // *Coll. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspects* – 2014. – Vol. 440, N. – P. 161–169.

182. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces: revised third edition, Amsterdam: Elsevier, 2011, 704 p.

183. Visser J. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz–van der Waals constants / J. Visser // *Adv. Coll. Int. Science.* – 1972. – Vol. 3, N. 4. – P. 331–363.

184. Interaction of C₆₀ with Water: First–Principles Modeling and Environmental Implications / J. I. Choi, S. D. Snow, J.-H. Kim, S. S. Jang // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 49, N. 3. – P. 1529–1536.

185. Banerjee S. Molecular dynamics study of self–agglomeration of charged fullerenes in solvents / S. Banerjee // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138, N. 4. – P. 044318.

186. Djikaev Y. S. Effect of Water Hydrogen Bonding on the Solvent–Mediated “Oscillatory” Repulsion of C₆₀ Fullerenes in Water / Y. S. Djikaev, E. Ruckenstein // *J. Phys. Chem. Letters* – 2015. – Vol. 6, N. 9. – P. 1761–1766.

187. Kim H. Molecular dynamics simulation study of the influence of cluster geometry on formation of C₆₀ fullerene clusters in aqueous solution / H. Kim, D. Bedrov, G. D. Smith // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – Vol. 4, N. 2. – P. 335–340.

188. Mortuza S. M. Combined deterministic–stochastic framework for modeling the agglomeration of colloidal particles / S. M. Mortuza, L. K. Kariyawasam, S. Banerjee // *Phys. Rev. E* – 2015. – Vol. 92, N. 1. – P. 013304.

189. Water around fullerene shape amphiphiles: A molecular dynamics simulation study of hydrophobic hydration / S. R. Varanasi, O. A. Guskova, A. John, J.–U. Sommer // *J. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 142, N. 22. – P. 224308–224301–224315.

СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ

(в тексте отмечены буквой «А», например, [А1] и т.д.)

1 Properties of the fullerene C₆₀ colloid solutions in acetonitrile as prepared by Deguchi's hand-grinding method / N. O. Mchedlov–Petrossyan, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, N. N. Kamneva, A. I. Marynin, A. P. Kryshtal // Kharkov University Bulletin. Chemical Series. – 2015. – Issue 25 (48). – p. 5–11.

2 Towards better understanding of C₆₀ organosols / N. O. Mchedlov–Petrossyan, N. N. Kamneva, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin, O. S. Zozulia, A. P. Kryshtal, V. K. Klochkov, S. V. Shekhovtsov // Physical Chemistry Chemical Physics – 2016. – Vol. 18, N. 4. – p. 2517–2526.

3 The peculiar behaviors of fullerene C₆₀ in mixtures of 'good' and polar solvents: Colloidal particles in the toluene–methanol mixtures and some other systems / N. O. Mchedlov–Petrossyan, N. N. Kamneva, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin, S. V. Shekhovtsov // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 2016. – Vol. 509. – p. 631–637.

4 The interactions of the nanosized aggregates of fullerene C₆₀ with electrolytes in methanol: coagulation and overcharging of particles / N. O. Mchedlov–Petrossyan, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, N. N. Kamneva, A. I. Marynin, V. K. Klochkov // Langmuir – 2016. – Vol. 32, N. 39. – p. 10065–10072.

5 Formation and ageing of the fullerene C₆₀ colloids in polar organic solvents / N. O. Mchedlov–Petrossyan, N. N. Kamneva, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin, O. S. Zozulia // Journal of Molecular Liquids. – 2016. Режим доступа к журналу: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.113>.

6 Interaction of C₆₀ aggregates with electrolytes in acetonitrile / N. O. Mchedlov–Petrossyan, N. N. Kamneva, **Y. M. T. Al-Shuuchi**, A. I. Marynin // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 516. – p. 345–353.

7 **Аль–Шуучи Ю. Т. М.** Коллоидно–химические свойства растворов фуллерена C_{60} в органических растворителях / **Ю. Т. М. Аль–Шуучи**, Н. Н. Камнева, Н. О. Мchedlov–Петросян // Химия и технология новых веществ и материалов: тезисы докладов V Всероссийской молодежной научной конференции (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 25–28 мая 2015 г.). – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2015. – С. 68–69.

8 Электрические свойства и коагуляция органоэолой фуллерена C_{60} / Н. О. Мchedlov–Петросян, **Ю. Т. М. Аль–Шуучи**, Н. Н. Камнева, С. В. Шеховцов, А.И. Маринин, А.П. Крышталь // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 21–25 вересня 2015. – с. 25–26.

9 Камнева Н. Н. Поведение наноразмерных дисперсий фуллеренов C_{60} в полярных растворителях / Н. Н. Камнева, **Ю. Т. М. Аль–Шуучи** // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2016" (ХКЧ'16), 18–20 квітня 2016 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – С. 128–129.

10 Kamneva N. N. The properties of the nanosized aggregates of fullerene C_{60} in methanol and their interactions with electrolytes / N. N. Kamneva, **Y. T. M. Al–Shuuchi**, A. I. Marynin, V. K. Klochkov, N. O. Mchedlov–Petrossyan // 7th International Conference “Physics of liquid matter: modern problems” (PLMMP–2016), May 27–30. – Kyiv, 2016 – p. 106.

11 Камнева Н. Н. Устойчивость и коагуляция фуллеренов C_{60} в полярных растворителях / Н. Н. Камнева, **Ю. Т. М. Аль–Шуучи** // II Всеукраїнська науково–практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (м. Київ), 21–23 листопада 2016 року: тези доповідей. – К.: Національний університет харчових технологій, 2016. – С. 36–37.

Приложение А
Примеры ДРС для растворов фуллерена C₆₀ в толуоле

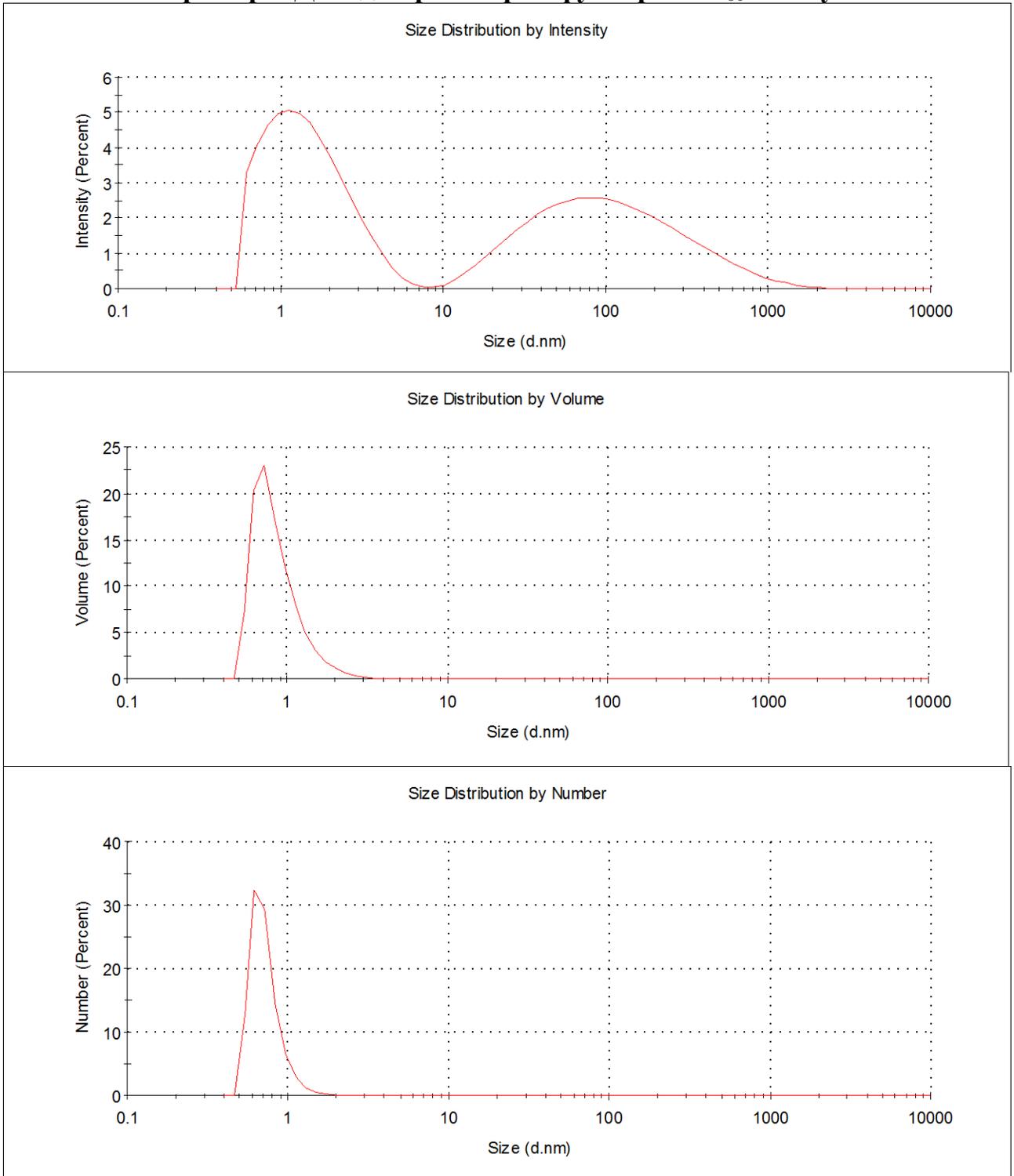


Рисунок А1 Распределение частиц фуллерена по размерам в толуоле, концентрация C₆₀ 6×10^{-6} М.

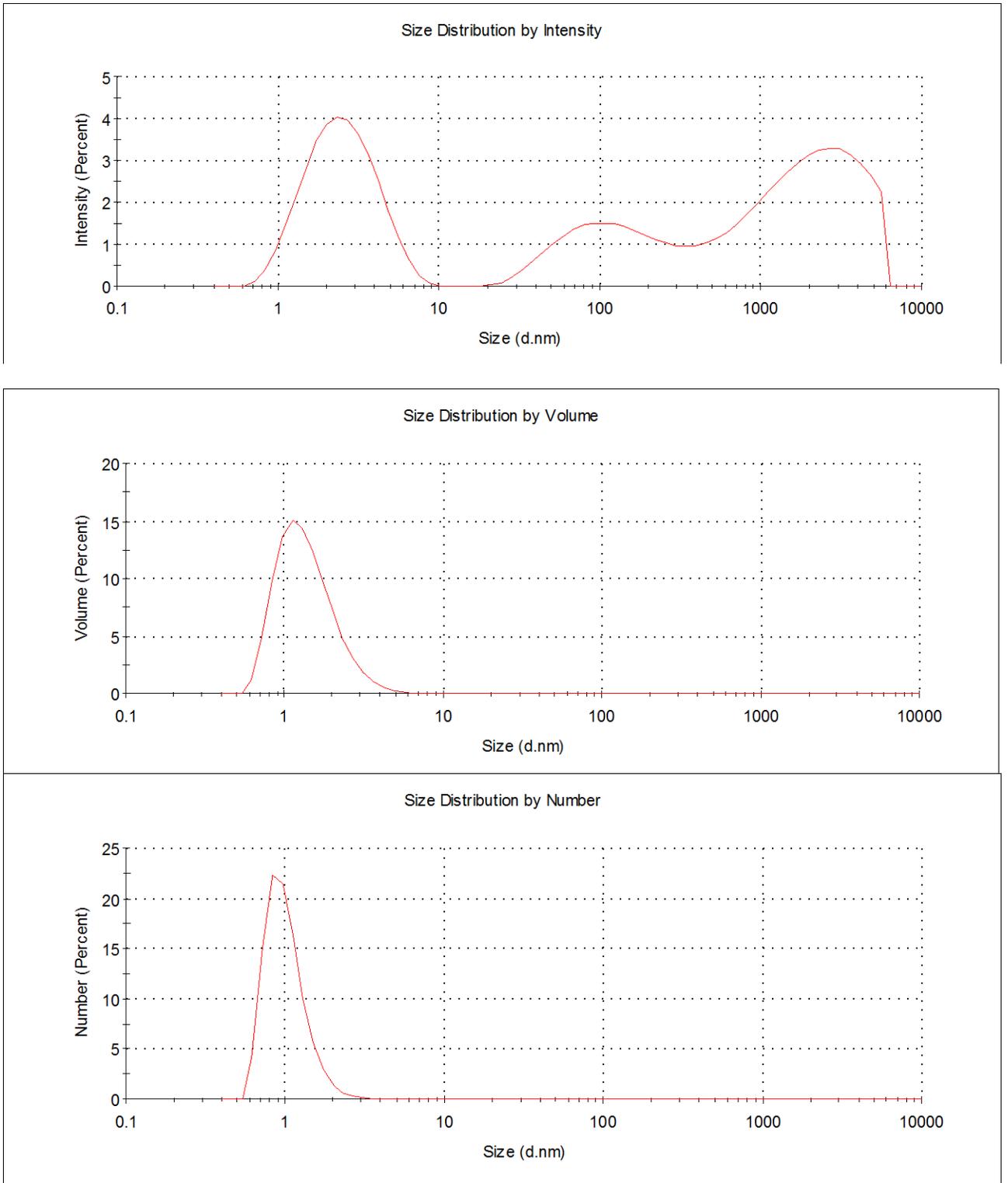


Рисунок А2 Распределение частиц фуллерена по размерам в толуоле, концентрация C_{60} 4×10^{-6} М.

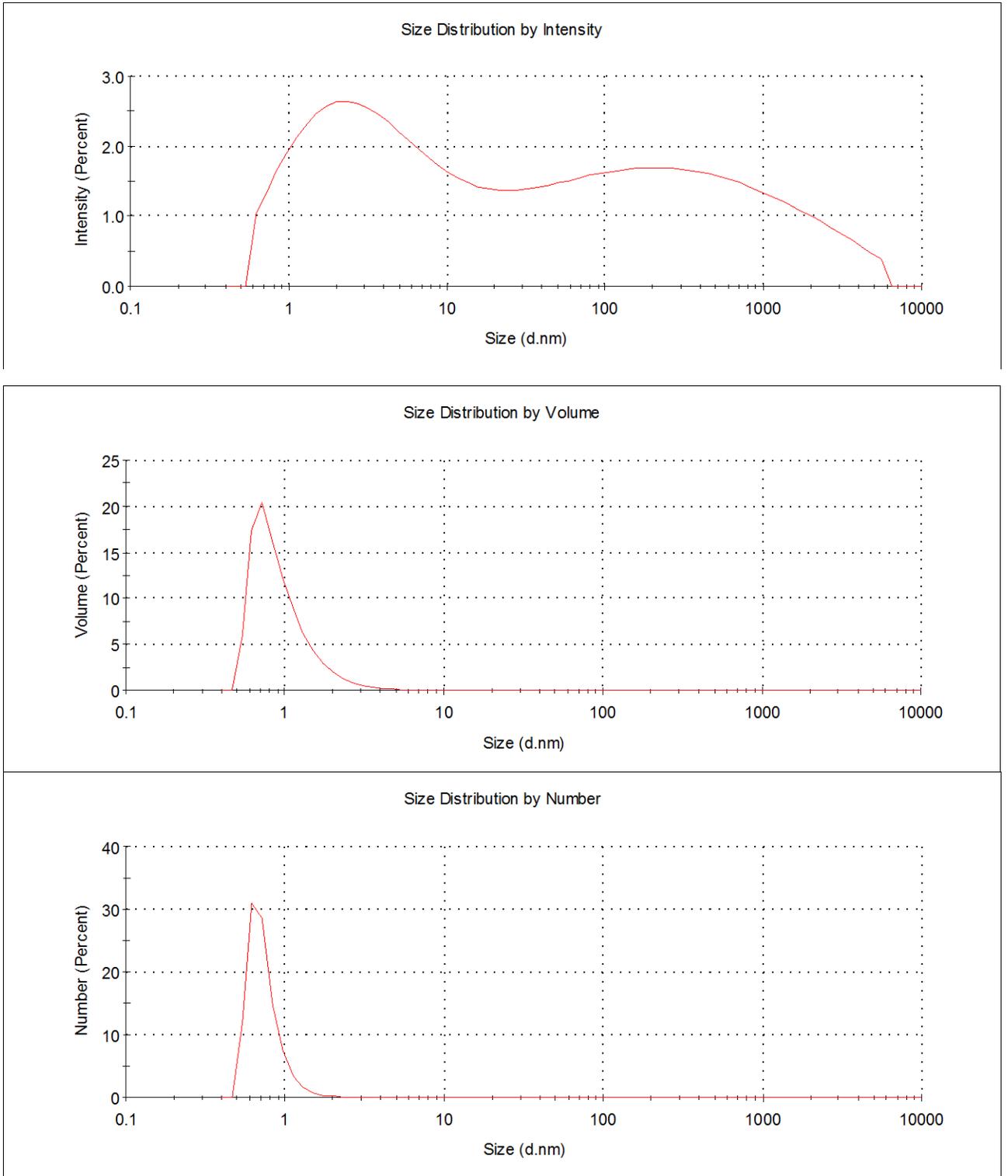


Рисунок А3 Распределение частиц фуллерена по размерам в толуоле, концентрация C_{60} 4×10^{-7} М.

Приложение Б

Спектры электроспрея коллоидного раствора фуллерена C₆₀

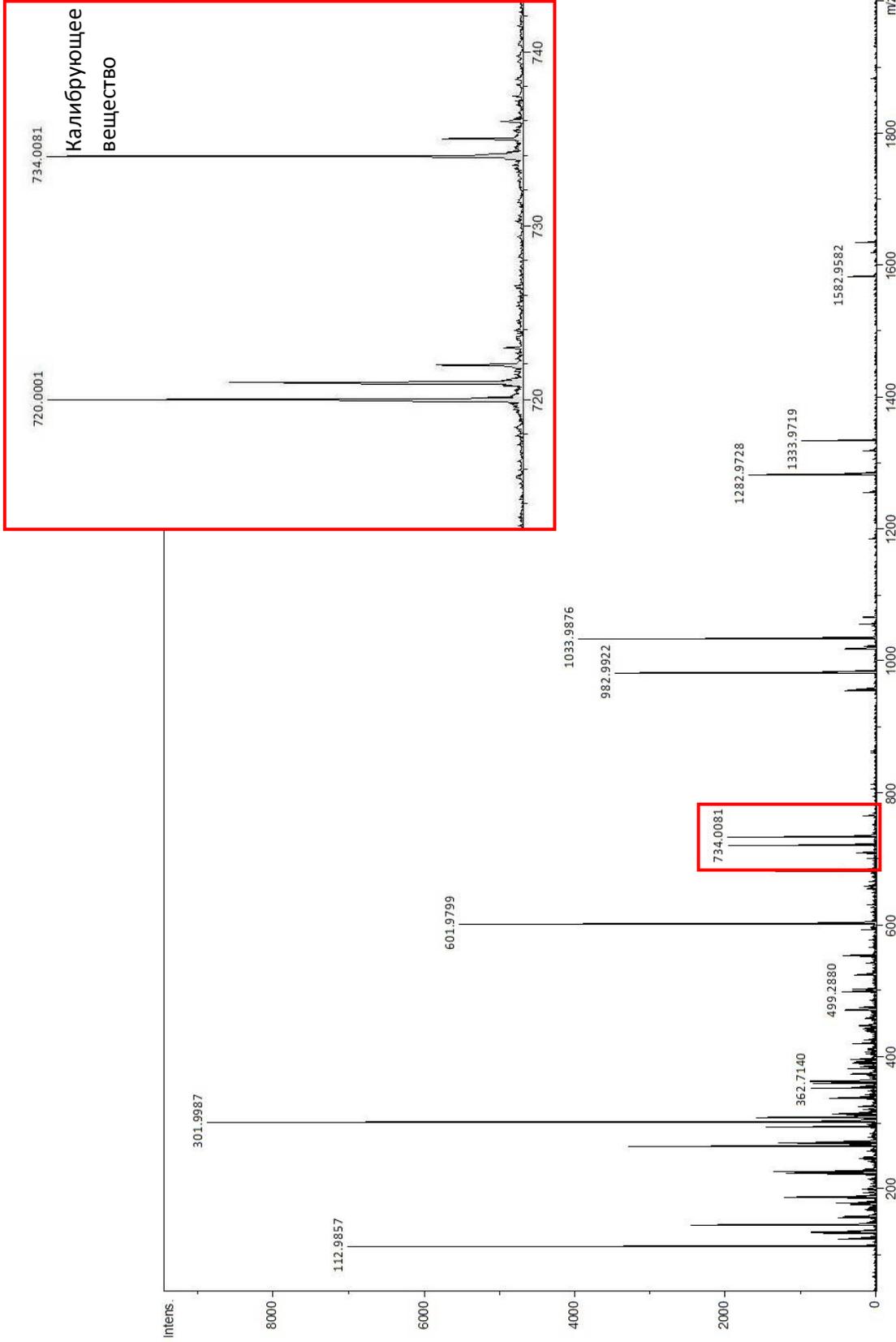


Рисунок Б1 Спектры электроспрея золя C₆₀ в ацетонитрил-бензоле (1 : 1 по об.); концентрация фуллерена 4.0 × 10⁻⁵ М.

Приложение В

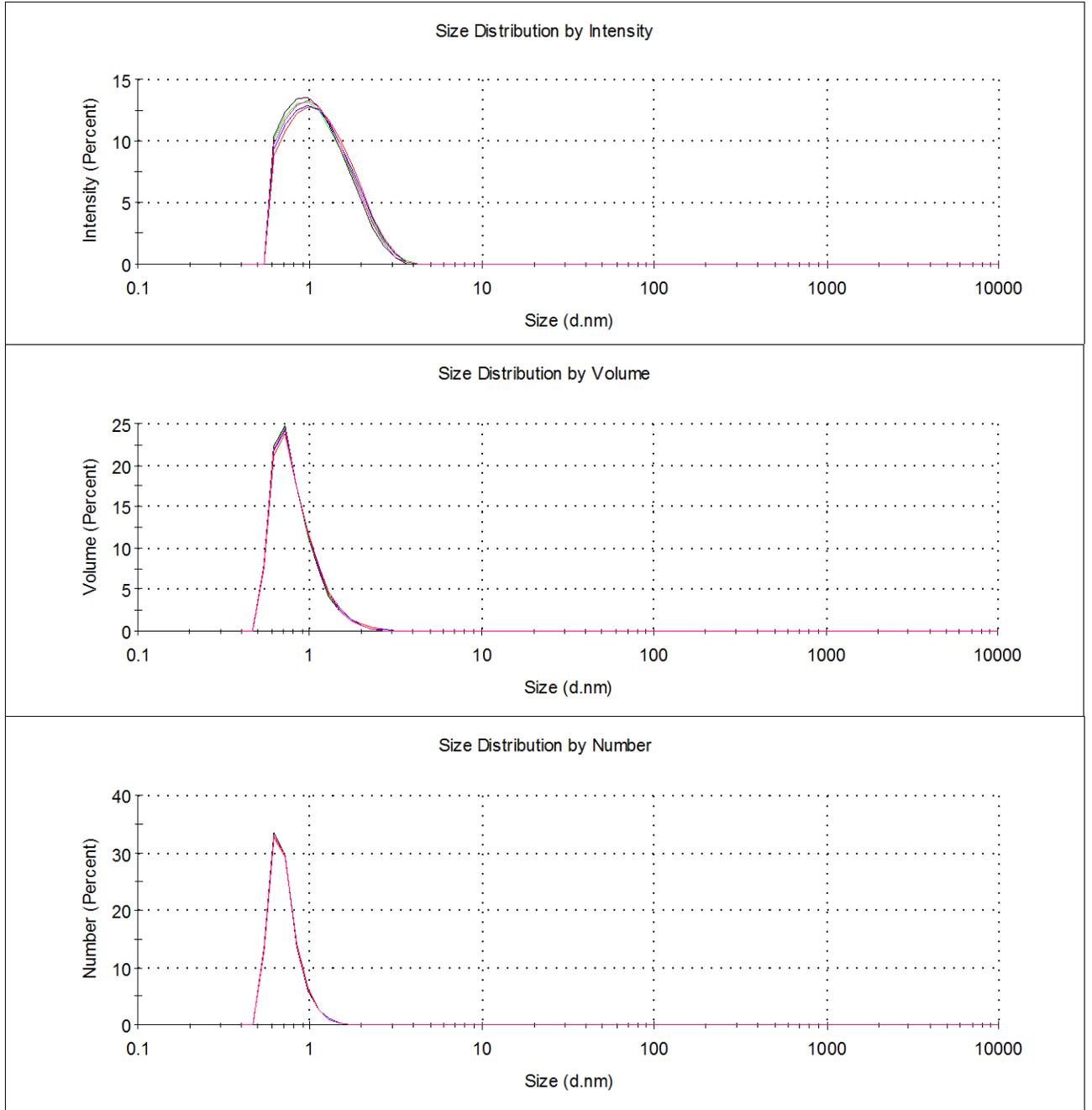
Примеры ДРС для растворов фуллерена C_{60} в смешанных растворителях

Рисунок В1 Распределение частиц по размеру, полученное методом ДРС в смешанном растворителе толуол-метанол, 7 : 3 по объему, $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-7}$ М.

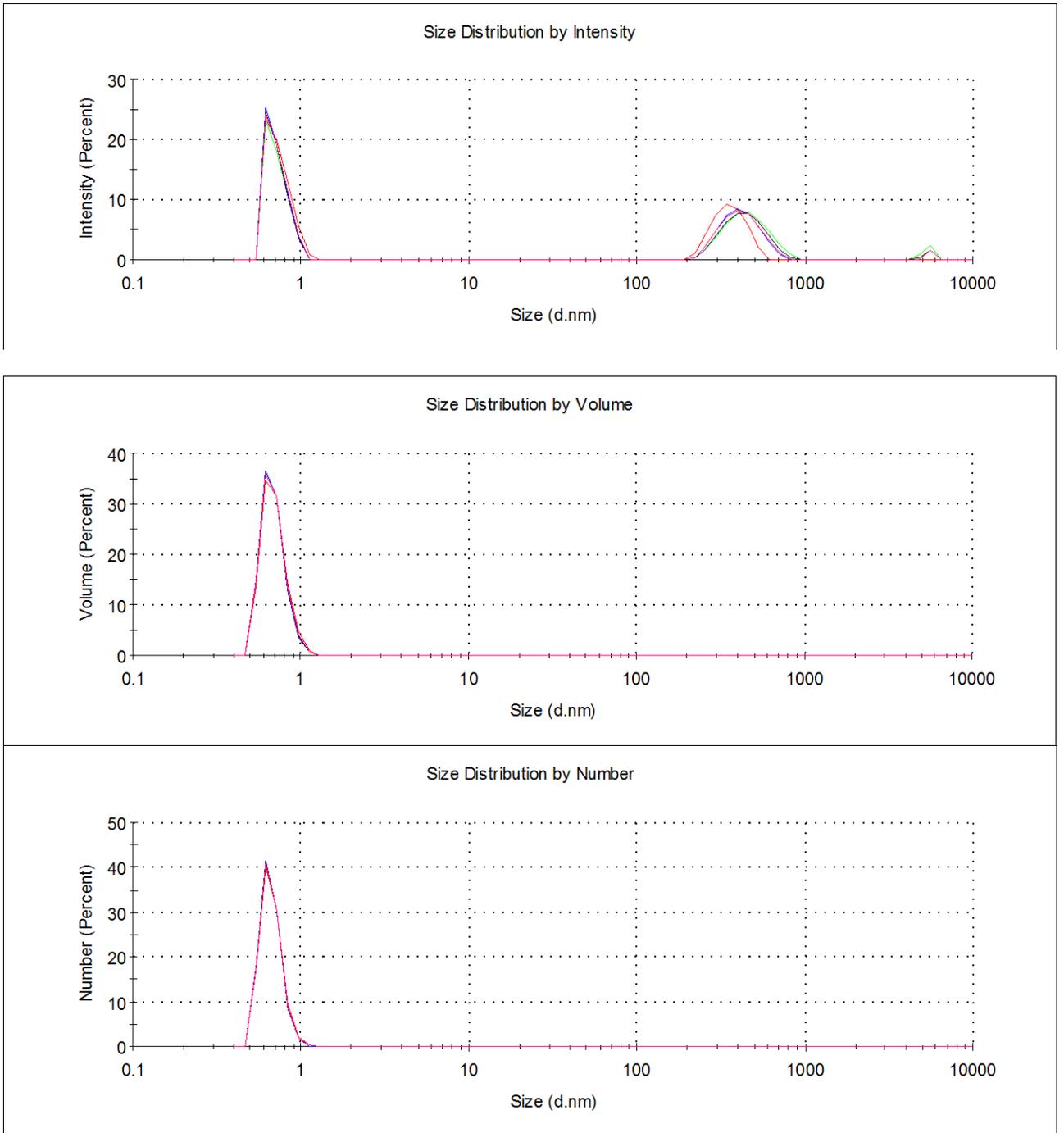


Рисунок В2 Распределение частиц по размеру, полученное методом ДРС в смешанном растворителе толуол-метанол, 2 : 3 по объему, $c(C_{60}) = 4 \times 10^{-7}$ М.

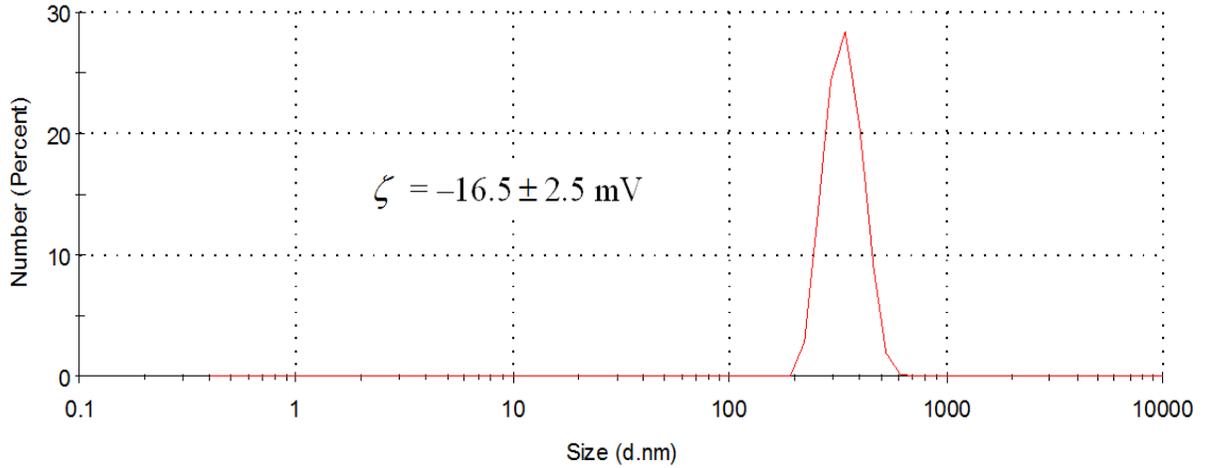


Рисунок В3 Распределение частиц по размеру, полученное методом ДРС в смешанном растворителе толуол-диметилсульфоксид, 1 : 1 по объему, $c(C_{60}) = 3.4 \times 10^{-5} \text{ M}$.

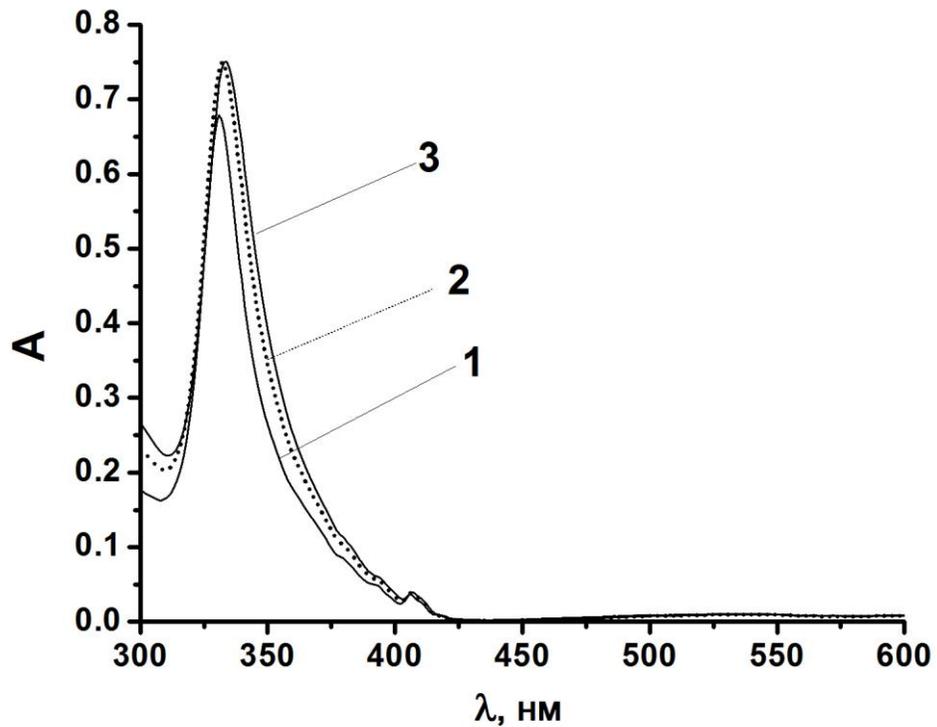


Рисунок В4 Спектр поглощения раствора C_{60} с в смешанном растворителе толуол-дихлорметан ($c = 4 \times 10^{-6} \text{ M}$): 1 – с 30 об. % толуола, 2 – 50 об. % толуола, 3 – с 70 об. % толуола.