

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.022

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

© 2019 г. В. А. Волков^а, О. В. Ямскова^{б,*}, Н. Э. Шепель^б, В. С. Романова^б, Д. В. Курилов^с,
А. В. Трегубов^б, О. В. Вышиванная^б, М. В. Воронков^а, И. А. Ямсков^б, В. М. Мисин^а,
Н. Д. Зубарева^с, Л. М. Кустов^с

^а Российская академия наук, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

^б Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

^с Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

*e-mail: olga_yamskova@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2019 г.

После доработки 27.01.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Проведено сравнительное исследование относительной антиоксидантной активности (ОАА) фуллерена C₆₀ и его аминокислотных производных методами амперометрии и флуориметрии. Для изучения влияния стерических факторов исследуемых соединений на величину ОАА определены размеры наночастиц в соответствующих коллоидных растворах методом динамического светорассеяния (фотонной корреляционной спектроскопии). На основании результатов, полученных в отношении зависимости ОАА фуллерена C₆₀, а также его аминокислотных производных (в солевых формах) от соответствующих размеров наночастиц в коллоидных водных растворах, проведен статистический корреляционно-регрессионный анализ данных. Выявлена тесная отрицательная (обратная) корреляционная связь между размером наночастиц в растворе и проявляемыми ими антиоксидантными свойствами, причем с проявлением синергетического эффекта, связанного с влиянием как химического строения исследуемых соединений, так и их структурной организацией в коллоидном растворе. Найдено, что строение заместителя в молекуле аминокислотного производного фуллерена C₆₀, в свою очередь, оказывает влияние на размер образующихся наночастиц, и в то же время восстановительные свойства аминокислотных производных фуллерена C₆₀, в основном, определяются электронными эффектами заместителей.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, аминокислотные производные фуллерена C₆₀, амперометрия, флуориметрия, динамическое светорассеяние, фотонная корреляционная спектроскопия, относительная антирадикальная активность, наночастицы

DOI: 10.1134/S0044453719110347

Благодаря наличию π-сопряжения в молекуле фуллерена C₆₀ ее электронная система электронодефицитна. По этой причине фуллерен и его производные способны проявлять свойства акцептора свободных радикалов [1, 2], обладают большой радикалоемкостью и могут выступать в качестве антиоксидантов в различных системах, в том числе биологических [3, 4], а также в качестве соединений, способных влиять на свободно-радикальные процессы и процессы переноса энергии [5]. Наряду с антиоксидантными свойствами фуллерены способны передавать энергию фотовозбуждения и тем самым — переводить кислород из триплетного состояния в синглетное [6]. Таким образом, фуллерен может выступать в качестве антиоксиданта и, кроме того, способствовать протеканию реакций посредством переноса энергии и стабилизации интермедиатов, предпо-

ложительно, по механизму π-анионного катализа [7, 8].

С точки зрения применения в качестве регуляторов свободнорадикальных процессов, представляет интерес изучение конъюгатов фуллерена с молекулами, участвующими в метаболических процессах, протекающих в биологических системах (в частности, конъюгатов с протеиногенными аминокислотами [1], а также аминокислотами, являющимися нейромедиаторами и/или обладающими иной биологической активностью).

Известно, что фуллерен и его производные в водных средах находятся в виде коллоидных растворов [9, 10], поэтому физико-химические свойства указанных соединений будут определяться как их структурными особенностями, так и размером образующихся ими наночастиц [9, 11–13].

Для сравнительного исследования антиоксидантных свойств аминокислотных производных фуллерена C_{60} выбраны два метода, один из которых (флуориметрический) позволяет определять способность этих соединений инактивировать свободные радикалы, образующиеся в результате распада азоинициатора – 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дихлорида (АБАП). Другой метод (амперометрический) дает возможность оценить восстановительные свойства исследуемых молекул. Известно, что введение заместителей в молекулу фуллерена приводит к изменению соответствующих биологических свойств [11], а также физико-химических характеристик. С целью изучения влияния стерических факторов на величину относительной антирадикальной активности (ОАА) аминокислотных производных фуллерена C_{60} определяли размеры наночастиц в соответствующих коллоидных растворах методом динамического светорассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Концентрацию фуллерена C_{60} и его аминокислотных производных в водных растворах определяли методом весового анализа.

Амперометрия

Амперометрическая установка “ЦветЯуза-01-АА” (НПО “Химавтоматика”, Россия) представляет собой электрохимическую ячейку со стеклоуглеродным анодом и катодом из нержавеющей стали, к которым приложена разность потенциалов 1.3 В [14]. Анализируемая проба с помощью дозатора с объемом петли 20 мкл вводится в поток элюента (дистиллированная вода), который прокачивается насосом через электрохимическую ячейку со скоростью 1.2 мл/мин. В процессе прохождения пробы через ячейку регистрируется ток (нА) электрохимического окисления, развертка которого во времени (с) выводится на монитор компьютера, и для исследуемых образцов определяется площадь под амперометрической кривой $S_{обр}$ (нА с). Предварительно для стандартного образца (образца сравнения), в качестве которого взята галловая кислота, строится градуировочный график зависимости величины площади под амперометрической кривой ($S_{гк}$) от концентрации вещества в растворе.

Таким образом, используя значения отношения площадей под кривыми электрохимического окисления исследуемого и стандартного образцов, а также их концентрации в растворах (при помощи градуировочного графика), вычисляют относительный параметр k , равный отношению констант скоростей электрохимического окисле-

ния исследуемого ($k_{обр}$) и стандартного ($k_{гк}$) образцов [15]:

$$k = k_{обр}/k_{гк} = S_{обр}C_{гк}/S_{гк}C_{обр},$$

где $S_{обр}$ и $S_{гк}$ – площади под амперометрическими кривыми для исследуемого и стандартного образцов, $C_{обр}$ и $C_{гк}$ – концентрации (мМ) водных растворов исследуемого и стандартного образцов соответственно.

Флуориметрия

Кинетические кривые изменения интенсивности флуоресценции во времени измеряли на спектрофлуориметре “FluoroLog 3.21” (США) при температуре $37 \pm 0.2^\circ\text{C}$ (при термостатировании в кюветном отделении). Наблюдаемую флуоресценцию детектировали при длине волны $\lambda = 515$ нм под прямым углом относительно пучка возбуждения в стандартной (1 см) кварцевой кювете при длине волны возбуждающего света $\lambda = 491$ нм. Интенсивности флуоресценции корректировали по отношению к чувствительности измеряющего фотоэлектронного умножителя. Температуру образца поддерживали при помощи термостата “Cole-Parmer 12108-15” (США) (6 л, вода, нагрев/охлаждение, цифровой контроллер). Компоненты образца (за исключением инициатора) предварительно термостатировали в течение 10 мин перед смешиванием. Температуру в кювете уточняли при помощи ртутного термометра с шагом деления шкалы 0.1 К. Величину ОАА определяли по методике, представленной в работе [16].

Растворы флуоресцеина и АБАП готовили в фосфатном буфере (75 мМ, рН 7.4), а затем инкубировали в течение 10 мин при 37°C перед помещением в кювету для определения флуоресценции. Конечные концентрации компонентов смеси в кювете составляли: 9.6 мМ (АБАП), 10^{-8} М (флуоресцеин), 2.5×10^{-6} М (исследуемый раствор). Фосфатный буфер (75 мМ) использовали для холостого опыта, тролокс (6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновую кислоту) в концентрации 1.2×10^{-6} М – в качестве препарата сравнения. Величину, характеризующую ОАА, рассчитывали как соотношение площадей под кривыми тушения флуоресценции для соответствующего исследуемого образца ($S_{обр}$) и тушения флуоресценции для тролокса ($S_{тр}$) с учетом холостого опыта (“бланка”, без добавления антиоксидантов, $S_{бл}$), а также концентраций тролокса ($C_{тр}$) и исследуемых образцов ($C_{обр}$):

$$\text{ОАА} = (S_{обр} - S_{бл}) / (S_{тр} - S_{бл}) (C_{тр} / C_{обр}).$$

Динамическое светорассеяние

Для определения гидродинамического радиуса частиц аминокислотных производных фуллерена C_{60} , диспергированных в водном растворе, использовали метод лазерного динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии). Измерения проводили на анализаторе “Photocor Compact-Z” (Россия), оснащенном термостабилизированным AlGaInP диодным лазером с длиной волны $\lambda = 637.4$ нм (мощностью 30 мВт) и многоканальным коррелятором “Photocor-FC”. Распределения по гидродинамическому радиусу получали из измеренных корреляционных функций интенсивности рассеянного света при помощи программного обеспечения DynaLS фирмы “Alango Ltd” (Израиль) методом кумулянтов [17], а также ALV-5000/E фирмы “ALV-GmbH” (Германия) методом CONTIN [18]. Измерения проводили при величине угла рассеивания 90° и температуре 25°C . Использовали цилиндрические кюветы диаметром 8 мм и объемом 1 мл. Концентрации образцов составляли 10^{-6} М.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение заместителей в молекулу фуллерена C_{60} приводит к значительному увеличению восстановительной активности полученных производных, вероятно, вследствие изменений в системе π -электронного сопряжения в молекуле фуллерена, имеющего место в результате 1,2-присоединения с образованием ковалентной C–N-связи [19], при этом неподеленная пара электронов на атоме азота также способствует увеличению восстановительных свойств, создавая положительный мезомерный эффект для π -электронной системы фуллерена. Карбоксильная группа, находящаяся в α -положении к асимметричному атому углерода, несет заряд, проявляя при этом отрицательный индуктивный и положительный мезомерный эффекты. Поскольку во всех исследуемых производных заместители, вводимые в молекулу фуллерена C_{60} , представляют собой α -аминокислоты, то можно полагать, что различия в восстановительных свойствах обусловлены как структурной организацией молекул аминокислотных производных в растворе, так и природой бокового заместителя в аминокислоте. Значения параметра k , отражающие восстановительные свойства исследуемых аминокислотных производных фуллерена C_{60} , представлены в табл. 1.

Наиболее высокие значения восстановительного потенциала выявлены у аминокислотных производных фуллерена C_{60} , включающих D- и L-валин, что, по-видимому, можно объяснить наличием в составе аминокислоты изопротиль-

ной группы, проявляющей наибольший электронодонорный эффект.

При исследовании антирадикальной активности фуллерена C_{60} и его аминокислотных производных для всех анализируемых веществ в реакционной системе в качестве рабочей выбрана концентрация 2.5×10^{-6} М и определен размер наночастиц, присутствующих в водном растворе. При указанной концентрации более слабые антиоксиданты не дают чувствительного отклика в рамках используемой методики, что позволяет выделить наиболее сильные антиоксиданты, избежав при этом заметного эффекта тушения флуоресценции флуоресцеина. Как видно из табл. 2, параметр, характеризующий ОАА фуллерена C_{60} (№ 1) и его производного с L-аспарагиновой кислотой (№ 6), близок к нулю, однако при использовании концентраций, на порядок более высоких, метод позволил количественно оценить их антиоксидантные свойства.

Очевидно, что способность анализируемых веществ защитить флуоресцирующий агент от атак свободными радикалами связана не только с антирадикальной активностью самого вещества, обусловленной его структурой, но и со стерической доступностью молекул исследуемого соединения для свободных радикалов в растворе. На основании результатов, представленных в табл. 2 (№ 2–7), проведен статистический анализ и для полученной зависимости построена однофакторная регрессионная модель линейного типа. Математическая обработка данных осуществлена с использованием программного обеспечения “MS Excel”.

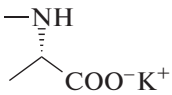
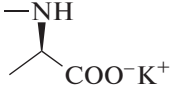
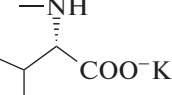
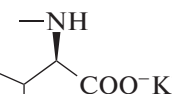
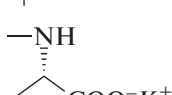

Показатель ковариации (Cov) вычисляли по формуле:

$$Cov(xy) = n^{-1} \sum_{i=1, \dots, n} (x_i - \langle x_i \rangle)(y_i - \langle y_i \rangle),$$

где n – количество измерений, $n = 6$; x_i – значения факторного признака (усредненные эмпирические значения размеров частиц, нм); $\langle x_i \rangle$ – среднее арифметическое значений факторного признака; y_i – значения результативного признака (эмпирические значения, ОАА); $\langle y_i \rangle$ – среднее арифметическое значений результативного признака. Значение показателя $Cov = -5.17283$. Так как показатель ковариации отрицателен, то сделан вывод о наличии обратной связи между рассматриваемыми явлениями, т.е. при увеличении размеров частиц (факторный признак) значения ОАА (результативный признак) уменьшаются.

В предположении наличия линейной связи между двумя признаками для оценки степени связи между рассматриваемыми явлениями вы-

Таблица 1. Восстановительные свойства аминокислотных производных фуллерена C₆₀, определенные амперометрическим методом

№	Соединение	Структурная формула заместителя	<i>k</i>
1	Фуллерен C ₆₀	—	0.011
2	N-(Моногидрофуллеренил)-L-аланина калиевая соль, H – C ₆₀ – L-Ala – ОК		0.085
3	N-(Моногидрофуллеренил)-D-аланина калиевая соль, H – C ₆₀ – D-Ala – ОК		0.069
4	N-(Моногидрофуллеренил)-L-валина калиевая соль, H – C ₆₀ – L-Val – ОК		0.455
5	N-(Моногидрофуллеренил)-D-валина калиевая соль, H – C ₆₀ – D-Val – ОК		0.335
6	N-(Моногидрофуллеренил)-L-аспарагиновой кислоты дикалиевая соль, H – C ₆₀ – L-Asp – (ОК) ₂		0.170
7	N-(Моногидрофуллеренил)-D-аспарагиновой кислоты дикалиевая соль, H – C ₆₀ – D-Asp – (ОК) ₂		0.214

Примечание. Измерения проведены трехкратно, погрешность не превышала 15%.

числяли линейный коэффициент корреляции Пирсона (r_{xy}):

$$r_{xy} = Cov(\sigma_x \sigma_y)^{-1},$$

Таблица 2. Величины ОАА фуллерена C₆₀, а также аминокислотных производных (солевых форм) фуллерена C₆₀ и соответствующие размеры (*d*) наночастиц в коллоидных водных растворах

№	ОАА	<i>d</i> , нм
1	— *	78 ± 6
2	0.15542	94 ± 13
3	0.63235	42 ± 6
4	0.27362	90 ± 15
5	0.03605	107 ± 18
6	— *	108 ± 30
7	0.00513	110 ± 20

* — значение параметра находится ниже предела детектирования. Для соединения 6 значение величины ОАА принято условно равным 5×10^{-6} .

где $Cov(xy)$ — значение показателя ковариации; σ_x (23.49764) и σ_y (0.22271) — рассчитанные значения стандартных отклонений эмпирических значений величин факторного и результативного признаков соответственно. Величина $r_{xy} = -0.98846$. Полученное значение r_{xy} можно интерпретировать как наличие отрицательной (обратной) сильной (тесной) связи между изучаемыми явлениями, т.е. приблизительно в 98.9% между факторным и результативным признаками присутствует обратная связь.

Проведена оценка значимости полученной величины линейного коэффициента корреляции Пирсона с помощью *t*-критерия Стьюдента (t_p) согласно формуле (для совокупности малого объема):

$$t_p = |r_{yx}|(n-2)^{0.5}(1-r_{xy}^2)^{-0.5},$$

где n — объем выборки ($n = 6$); $|r_{yx}|$ — абсолютная величина линейного коэффициента корреляции Пирсона; t_p — рассчитанное значение *t*-критерия. Получено значение $t_p = 13.052$. Для уровня значимости $\alpha = 0.05$ и числа степеней свободы $\nu = n - 2 = 4$ квантиль *t* — распределения Стью-

дента $t_{кр}$ (критическое, табличное, значение) составляет 2.776. Поскольку $t_p > t_{табл}$, то эта оценка позволяет сделать вывод о наличии значимой связи.

Рассчитан коэффициент детерминации (R^2), показывающий долю вариации значений результативного признака (y_i), которая объясняется вариацией значений факторного признака (x_i). Величину коэффициента детерминации вычисляли путем возведения в квадрат линейного коэффициента корреляции Пирсона:

$$R^2 = r_{yx}^2.$$

Коэффициент детерминации $R^2 = 0.97706$. Это означает, что ~97.7% изменчивости значений результативного признака (ОАА) объясняется влиянием изменения значений факторного признака (размеров частиц). Остальная часть ($1 - R^2$) ~ 0.023 или 2.3% изменчивости значений ОАА объяснима влиянием прочих факторов.

Найдены параметры a_0 и a_1 уравнения линии регрессии $\hat{y} = a + bx$, характеризующего связь между факторным и результативным признаками. Параметр a_1 (коэффициент регрессии) рассчитан в соответствии со следующими соотношениями:

$$a_1 = r_{yx}(\sigma_y/\sigma_x) = Cov(xy)/\sigma_x^2,$$

где r_{yx} – линейный коэффициент корреляции Пирсона; σ_x и σ_y – стандартные отклонения для факторного и результативного признаков соответственно; σ_x^2 (552.13889) – рассчитанное значение дисперсии факторного признака. Параметр a_0 (свободный член) определяли из уравнения:

$$a_0 = \langle y_i \rangle - a_1 \langle x_i \rangle,$$

где $\langle x_i \rangle$ и $\langle y_i \rangle$ – средние арифметические значений факторного и результативного признаков, соответственно. Получены следующие величины параметров уравнения линии регрессии:

$$b = -0.00937, \quad a = 1.04426.$$

Тогда уравнение регрессии принимает вид:

$$\hat{y}_x = 1.04412 - 0.00937x,$$

где \hat{y}_x – теоретическое значение результативного признака y , предсказанное по уравнению регрессии. Рассчитана средняя относительная ошибка аппроксимации ($\langle \epsilon \rangle$, %):

$$\langle \epsilon \rangle = \left(\sum_i y_i \right)^{-1} \times \sum_i |y_i - \hat{y}_i| \times 100\%,$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ ($n = 6$). Значение величины $\langle \epsilon \rangle$ приближенно равно 13.1%, что составляет менее 15%. Это свидетельствует о достаточно адекват-

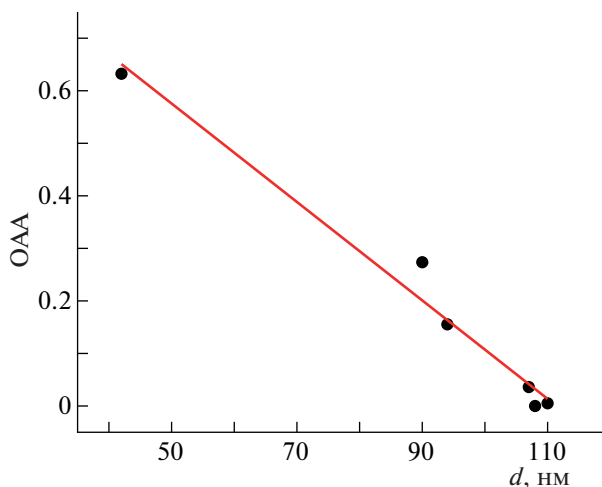


Рис. 1. Диаграмма корреляционной связи между величиной ОАА и размером (d) наночастиц аминокислотных производных фуллерена C_{60} .

ном соответствии построенной регрессионной модели исходным эмпирическим данным.

Результирующая диаграмма корреляционной связи между величиной ОАА и размером наночастиц аминокислотных производных фуллерена C_{60} представлена на рис. 1.

Фуллереновые производные L- и D-аланина отличаются только конфигурацией асимметрического углеродного атома α -аминокислоты, однако, существенные различия в значениях средних размеров образованных ими наночастиц приводят к тому, что по величине ОАА раствор производного D-аланина более чем в 4 раза выше, чем для соответствующего производного L-аланина.

Следует отметить, что метод динамического светорассеяния чувствителен к частицам большого размера, и, в частности, для раствора фуллеренового производного D-аланина зафиксировано образование частиц размеров порядка сотен нанометров, однако, их доля в массовом распределении не превышает 5%. При этом фуллереновое производное D-аланина, образовавшее наночастицы наименьшего среднего размера среди всех исследуемых образцов (табл. 2, № 3), показало среди них и самую высокую антирадикальную активность. Указанный эффект, возможно, обусловлен стерическим фактором – размером наночастиц в растворе: при их увеличении уменьшается величина отношения площади поверхности наночастицы к ее объему на единицу объема коллоидного раствора. Молекулы внутри этого объема оказываются труднодоступными для взаимодействия с радикалами, и соответствующее соединение проявляет меньшую антиоксидантную активность.

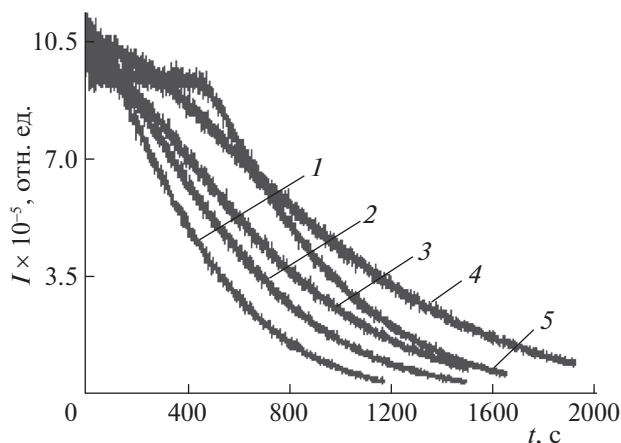


Рис. 2. Кинетические кривые уменьшения интенсивности флуоресценции флуоресцеина в результате его деградации при взаимодействии с радикалами в холостом опыте (1) и при добавлении в систему растворов калиевых солей 2–4 (соответствуют номерам в табл. 1) с одинаковой концентрацией 2.5×10^{-6} М и раствора тролокса (5) с концентрацией 1.2×10^{-6} М. Начальные концентрации растворов флуоресцеина и АБАП – соответственно 10^{-8} М и 9.6 мМ.

Фуллереновые производные L- и D-аспарагиновых кислот, несмотря на достаточно высокие показатели восстановительной активности (табл. 1, № 6 и 7), вследствие более высоких величин средних размеров наночастиц, показывают низкие значения ОАА (табл. 2, № 6 и 7). Кинетические кривые уменьшения интенсивности флуоресценции в ходе взаимодействия флуоресцеина со свободными радикалами в холостом опыте и в присутствии наиболее активных аминокислотных производных фуллерена C_{60} представлены на рис. 2.

Следует отметить, что у тролокса (5) – водорастворимого аналога витамина Е, использованного в работе в качестве стандарта сравнения, наблюдается выраженный период индукции с резким выходом из него, что свидетельствует о проявлении свойств сильного антиоксиданта. В то же время аминокислотные производные фуллерена C_{60} замедляют деградацию флуоресцеина. Однако кинетические кривые для фуллереновых аминокислотных производных не показывают периода индукции, что свидетельствует о неполном ингибировании процесса. Упомянутые экспериментальные факты с учетом выявленной обратной корреляционной связи между размерами их наночастиц и соответствующей способностью тормозить свободнорадикальное окисление (величиной ОАА), могут быть объяснены тем, что антиоксидант, находящийся в наночастицах, перехватывает радикалы только вблизи поверхности частиц, в то время как в остальном объеме ре-

акционной смеси радикалы продолжают повреждать молекулы флуоресцеина.

Фуллерен C_{60} представляет собой классический пример акцептора электронов в радикальных реакциях и стабилизирующего вещества в процессах образования анион-радикальных интермедиатов. С точки зрения аспекта усиления антиоксидантной и восстановительной способностей фуллерена C_{60} его модификация посредством введения заместителей различной природы, приводящая к увеличению антиоксидантных и восстановительных свойств, происходит вследствие изменений в системе π -электронного сопряжения. Строение заместителя в молекуле производного, в свою очередь, оказывает влияние на размер образующихся наночастиц. На основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных установлена отрицательная корреляционная связь между размером наночастиц в растворе и проявляемыми ими антиоксидантными свойствами, причем с проявлением синергетического эффекта, связанного с влиянием как химического строения исследуемых соединений, так и их структурной организацией в растворе. В то же время восстановительные свойства аминокислотных производных фуллерена, в основном, определяются электронными эффектами заместителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun T., Xu Z. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006. V. 16. № 14. P. 3731.
2. Kato S., Aoshima H., Saitoh Y. et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. V. 11. № 5. P. 3814.
3. Gudkov S.V., Guryev E.L., Gapeyev A.B. et al. // *Nanomedicine.* 2018. V. 15. № 1. Epub ahead of print. P. 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.09.001>
4. Grebowski J., Kazmierska P., Litwinienko G. et al. // *Biochim Biophys Acta Biomembr.* 2018. V. 1860. № 8. P. 1528. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2018.05.005>
5. Koepe R., Sariciftci N.S. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2006. V. 5. № 12. P. 1122.
6. Yamakoshi Y., Umezawa N., Ryu A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 42. P. 12803.
7. López-Andarias J., Frontera A., Matile S. // *Ibid.* 2017. V. 139. № 38. P. 13296.
8. Gust D., Moore T.A., Moore A.L. // *J. Photochem. Photobiol. B.* 2000. V. 58. № 2–3. P. 63.
9. Бобылев А.Г., Пеньков Н.В., Трошин П.А., Гудков С.В. // *Биофизика.* 2015. Т. 60. № 1. С. 38.
10. Андреев С.М., Пургина Д.Д., Башкатова Е.Н. и др. // *Российские нанотехнологии.* 2014. Т. 9. № 7–8.

11. *Burgess S., Vishnyakov A., Tsovko C., Neimark A.V.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. No 17. P. 4872. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b01696>
12. *Park S., Xie Y., Weaver M.J.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 15. P. 5792. <https://doi.org/10.1021/la0200459>
13. *Sun Y., Qian Z., Wei G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 12582.
14. *Яшин А.Я.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 2. С. 130.
15. *Бирюков В.В.* // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 169.
16. *Ou B., Hampsch-Woodill M., Prior R. L.* // J. Agric. Food Chem. 2001. V. 49. № 10. P. 4619. <https://doi.org/10.1021/jf010586o>
17. *Stepanek P.* Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications / Ed. by *W. Brown Oxford*: Clarendon Press, 1993. 177 p.
18. *Provencher S.W.* // Comput. Phys. Commun. 1982. V. 27. № 3. P. 229. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(82\)90174-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(82)90174-6)
19. *Ямскова О.В., Колягин Ю.Г., Романова В.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 78.