

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 06.54.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ
ПРОИЗВОДНОЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀–МЕТИОНИН–H₂O

© 2020 г. К. Н. Семенов^{a,b}, Н. А. Чарыков^{a,d}, А. В. Куриленко^a, В. А. Кескинов^{a,c,*},
Ж. К. Шаймарданов^c, Б. К. Шаймарданова^c, Н. А. Куленова^c,
М. Ю. Матузенко^a, В. В. Клепиков^a

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, 190013, Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия

^cВосточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
Усть-Каменногорск, Казахстан

^dСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
Санкт-Петербург, 197376, Россия

*e-mail: keskinov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2019 г.

После доработки 14.05.2019 г.

Принята к публикации 15.06.2019 г.

Температура начала кристаллизации льда (ΔT) определена для бинарных водных растворов водорастворимого трис-аддукта легкого фуллерена с метионином: C₆₀(C₅H₁₁NO₂S)₃ в температурном интервале 272.58–273.15 К. Установлено, что концентрация бис-аддукта в шкале мольной доли варьировалась в широком диапазоне $x = 0.000–7.71 \times 10^{-5}$ отн. ед. Температуры ликвидуса определены с помощью термометра Бекмана с линейным разрешением шкалы прибора $\Delta T/\Delta h \approx 0.01$ К/мм. Рассчитаны парциальные молярные избыточные функции для H₂O. Для термодинамического описания подобных систем разработана оригинальная полуэмпирическая модель VD-AS, основанная на вириальном разложении молярной энергии Гиббса по мольным долям компонентов в растворе. С помощью модели VD-AS рассчитаны парциальные молярные функции и бис-аддукта. Рассчитана избыточная и полная средние молярные энергии Гиббса растворов и концентрационные области несмешиваемости. Сделан вывод, что модель VD-AS точно описывает процессы предраслаивания или образования микрогетерогенной структуры.

Ключевые слова: криометрия, бис-аддукт фуллерена C₆₀, метионин, термодинамическая модель

DOI: 10.31857/S0044453720040172

Статья является продолжением исследований, посвященных синтезу, идентификации и исследованию физико-химических и некоторых биологических свойств водорастворимых производных легких фуллеренов C₆₀ и C₇₀, таких как: сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот (малонатов, оксалатов), полигидроксилированных форм (фуллеренолов), аддуктов с аминокислотами (аргинином, треонином, лизином, метионином и т.д.) [1–39]. В этих работах, в частности, изучались такие физико-химические свойства водных растворов производных легких фуллеренов, как концентрационные зависимости: объемных свойств (плотности, парциальных объемов компонентов и средних молярных объемов), рефракционных свойств (показателя преломления, удельной и молярной рефракции растворов и нанокластеров), явлений электропереноса (удель-

ной и молярной электропроводности, водородного показателя, кажущихся степени и констант диссоциации), явлений ассоциации нанокластеров (размеров и типов ассоциатов, электрокинетических ζ -потенциалов), поверхностного натяжения и некоторых других.

Исследования поведения избыточных термодинамических функций (активностей, коэффициентов активности, избыточных энергий Гиббса (энтальпий, энтропий и т.п.), насколько известно авторам, практически не проводилось, за исключением нескольких оригинальных работ [40–43]. Этому имеется объяснение. Экспериментальное исследование подобных систем осложнено достаточно малой растворимостью последних (мольная доля нанокластеров в насыщенных растворах не превышает 0.001 отн. ед., что определяет низкую информативность наиболее точных и часто

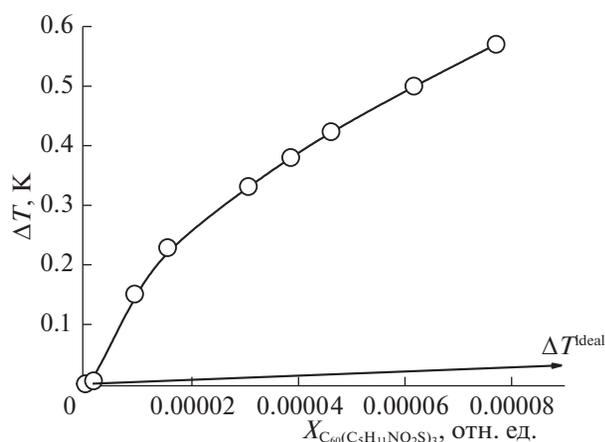


Рис. 1. Концентрационная зависимость понижения температуры начала кристаллизации льда (температуры ликвидуса) (ΔT) для бинарной системы: $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$ при 272.58–273.15 К. Стрелка демонстрирует ΔT для идеального раствора недиссоциирующего компонента (неэлектролита).

применяемых экспериментальных методов, например изопиестического. С точки зрения модельных построений, указанные системы ведут себя крайне необычно. Для них характерна иерархическая ассоциация с последовательным образованием ассоциатов первого, второго и, иногда, третьего порядка. Системы характеризуются гигантскими положительными отклонениями от идеальности, описать которые стандартными полуэмпирическими моделями (например, моделью Питцера для водных растворов электролитов [44, 45]) также не представляется возможным. В работах [40–43] на примере водных растворов водорастворимых производных легких фуллеренов проведены криометрические исследования, определены температуры начала кристаллизации льда, рассчитаны активности воды, а

затем численным интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема рассчитаны активности нанокластеров. В работах [40, 41] предложена оригинальная модель VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model) для количественного описания подобных систем, и также рассчитаны концентрационные области диффузионной неустойчивости (микрогетерогенности) растворов.

Криометрические данные в бинарной системе $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$ при 272.58–273.15 К

Понижение температур начала кристаллизации льда (ΔT) была определена в системе трисаддукт легкого фуллерена $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$ при 272.58–273.15 К. Концентрации растворов (в мольных долях) варьировались в пределах $X_{\text{nano-cluster}} = 0.000-7.71 \times 10^{-5}$ отн. ед. Температуры ликвидуса определены с помощью термометра Бекмана с линейной разрешающей способностью $\Delta T/\Delta h \approx 0.01$ К/мм (h – высота поднятия Hg в капилляре). Криометрические данные $\Delta T(X_{\text{nano-cluster}})$ представлены на рис. 1 и в табл. 1.

На рис. 1 видно, что зависимость $\Delta T(X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3})$ существенно нелинейна, сама система демонстрирует очень сильные положительные отклонения от идеальности, даже в случае очень разбавленных растворов. На рис. 1 также стрелкой представлено ΔT для идеального раствора недиссоциирующего компонента (неэлектролита) – ΔT^{ideal} . В значения ΔT превосходят ΔT^{ideal} на один–два порядка.

Расчет избыточных термодинамических функций H_2O в растворе

Для расчета активности воды нами использовано хорошо известное уравнение, получаемое из равенства химических потенциалов H_2O в одно-

Таблица 1. Криометрические данные и избыточные термодинамические функции в бинарной системе трисаддукт легкого фуллерена $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$ при 272.58–273.15 К ($M = 1167$ г/моль). При расчетах использована модель VD-AS

$X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3} \times 10^5$, отн. ед.	ΔT (К), отн. ед.	$-\ln a_{H_2O} \times 10^3$, отн. ед.	$-\ln \gamma_{H_2O} \times 10^3$, отн. ед.	$\ln \gamma_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3}^{\text{AS}}$, отн. ед.
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.154	0.005	0.0556	0.0541	29.10
0.925	0.150	1.68	1.67	150.0
1.54	0.230	2.55	2.53	217.4
3.08	0.325	3.7	3.66	272.5
3.85	0.380	4.24	4.20	239.0
4.62	0.415	4.72	4.68	167.8
6.16	0.500	5.58	5.52	–100.1
7.71	0.570	6.37	6.29	–524.2

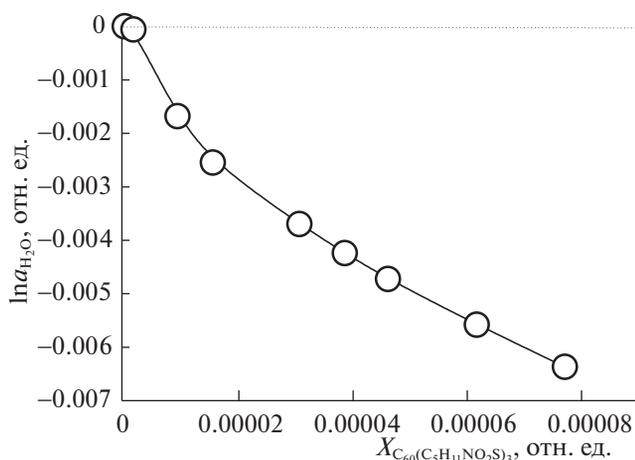


Рис. 2. Концентрационная зависимость логарифма активности H_2O ($\ln a_{\text{H}_2\text{O}}$) для бинарной системы $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})_3-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 272.58–273.15 К.

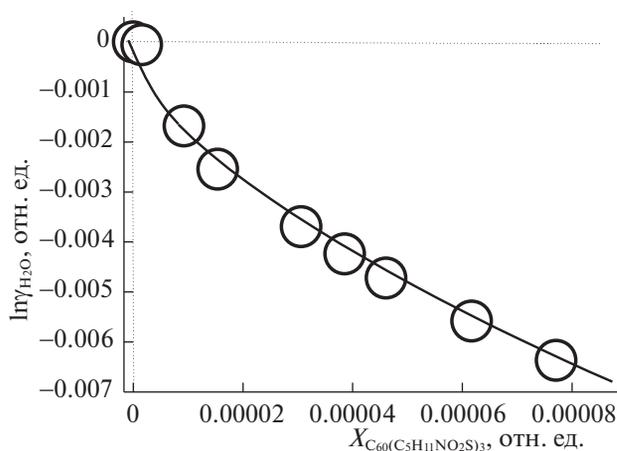


Рис. 3. Концентрационная зависимость логарифма коэффициента активности H_2O ($\ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$) для бинарной системы $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})_3-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 272.58–273.15 К (точки – экспериментальные данные, линия – расчет VD-AS).

компонентном льду и водном жидком растворе [40–43]:

$$[-\Delta H_{\text{w}}^{\text{f}} \Delta T - \Delta C_p \Delta T^2] / [R(T_0^{\text{f}} - \Delta T)T_0^{\text{f}}] = \ln a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где $H_{\text{w}}^{\text{f}} = 5990$ Дж/моль, $\Delta C_p = -38.893$ Дж/(моль К), $T_0^{\text{f}} = 273.15$ К теплота плавления, изменение теплоемкости при кристаллизации (в интервале температур 0.570 К величина практически постоянная) и температура плавления H_2O , соответственно. Уравнение (1) получено в симметричной шкале нормировки для обоих компонентов раствора:

$$a_{\text{H}_2\text{O}}(X_{\text{H}_2\text{O}} = 1) = \gamma_{\text{H}_2\text{O}}(X_{\text{H}_2\text{O}} = 1) = 1, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} X_{\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})_3}(X_{\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})_3} = 1) = \\ = \gamma_{\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})_3}(X_{\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})_3} = 1) = 1, \end{aligned} \quad (3)$$

где X_i , a_i , γ_i – мольная доля, активность и коэффициент активности i -го компонента. Расчетные данные $\ln[a_{\text{H}_2\text{O}}(X_{\text{nano-cluster}})]$ представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Ранее авторы [42, 43] рассчитывали концентрационные зависимости $\ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ и производных $d \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} / dX_{\text{nano-cluster}}$ (численно). Далее авторы [42, 43] получали зависимости $d \ln \gamma_{\text{nano-cluster}} / X_{\text{nano-cluster}}$ (согласно уравнению Гиббса–Дюгема), а затем также численным интегрированием рассчитывали зависимости $\ln \gamma_{\text{nano-cluster}}(X_{\text{nano-cluster}})$. В результате, как и ожидалось, были получены гигантские положительные отклонения от идеальности: $\ln \gamma_{\text{nano-cluster}} \approx n(10^0 - 10^1 - 10^2)$ отн. ед. Для изучаемой системы $\text{C}_{60}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S})_3-\text{H}_2\text{O}$ в области диффузионной стабильности растворов отмечен аналогичный результат (табл. 1 и ниже – рис. 3). Естественно, что для описания таких гигантских

отклонений от идеальности оказались неприменимыми классические полуэмпирические модели растворов. Для этих целей авторами в [40, 41] была разработана оригинальная модель VD-AS, которая вполне успешно справилась с описанием водных растворов производных легких фуллеренов.

Модель VD-AS

Полуэмпирическая модель VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model) основана на вириальном разложении избыточной молярной энергии Гиббса раствора по мольным долям компонентов. Этот прием и ранее часто использовался при описании систем различной природы: растворов электролитов [44–47], расплавов неэлектролитов (полупроводников) [48–51], твердых растворов изовалентного замещения [52–54]. Если в подобном разложении ограничиться только одним членом (см. ниже) реализуется хорошо известная модель строго регулярных растворов – RSM. При учете температурной зависимости этого единственного вириального коэффициента модель RSM переходит в модель квазирегулярных растворов – QRSM. Если использовать третьи вириальные коэффициенты в разложении (см. ниже) реализуется модель субрегулярных растворов – SRSM. Наконец, при учете вклада неспецифических электростатических взаимодействий в избыточные функции раствора (согласно теории Дебая–Хюккеля) реализуется модель Питцера в различных вариантах.

Пусть: 1 – номер растворенного компонента (в нашем случае нанокластера), 2 – номер растворителя (H₂O). Постулируем следующее уравнение:

$$G^{\text{ex}}/RT = (n_1 + n_2) \sum_{i=1} \sum_{j=1} X_1^i X_2^j \lambda_{ij} = \quad (4)$$

$$= (\sum_{i=1} \sum_{j=1} n_1 n_2^j \lambda_{ij}) / (n_1 + n_2)^{i+j-1},$$

где G^{ex} – молярная избыточная свободная энергия Гиббса, $R = 8.31$ Дж/К, T – температура (К), n_i и X_i – число молей и молярная доля i -го компонента соответственно, λ_{ij} – ij -й вириальный коэффициент в разложении G^{ex}/RT по числам молей компонентов. Иными словами, λ_{ij} естественно отождествляется с приведенной к RT , энергией специфического взаимодействия i частиц 1-го компонента и j частиц 2-го компонента. Если учесть огромную (на 2 порядка) разницу в массах компонентов (1-й тяжелее) и в их линейных размерах на 1 порядок (нанокластеры в нашем случае полые), становится ясным, что верхний предел суммирования по отношению к 1-му компоненту представляет собой небольшое натуральное число (не более 4–6), а по отношению ко 2-му компоненту больше на 1–2 порядка.

Рассчитаем теперь избыточные функции компонентов: $\ln \gamma_i$:

$$\ln \gamma_1 = \partial(G^{\text{ex}}/RT)/\partial n_1 = \quad (5.1)$$

$$= \sum_{i=1} \sum_{j=1} [i - (i + j - 1)X_1] X_1^{i-1} X_2^j \lambda_{ij},$$

$$\ln \gamma_2 = \partial(G^{\text{ex}}/RT)/\partial n_2 = \quad (5.2)$$

$$= \sum_{i=1} \sum_{j=1} [j - (i + j - 1)X_2] X_1^i X_2^{j-1} \lambda_{ij}.$$

В нашем случае молярные доли компонентов несопоставимы:

$$X_2 \gg X_1, \quad X_2 > 0.999 \approx 1, \quad X_1 \ll 1. \quad (6)$$

Значит, уравнения (5.1), (5.2) могут быть упрощены:

$$\ln \gamma_1 \approx \sum_{i=1} i X_1^{i-1} \sum_{j=1} \lambda_{ij}, \quad (7.1)$$

$$\ln \gamma_2 \approx \sum_{i=1} (1 - i) X_1^i \sum_{j=1} \lambda_{ij} = \sum_{i=2} (1 - i) X_1^i \sum_{j=1} \lambda_{ij}. \quad (7.2)$$

Из систем (5.1), (5.2) и (7.1), (7.2) хорошо видно, что они термодинамически согласованы, т.е. подчиняются уравнению Гиббса–Дюгема при $T, P = \text{const}$:

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (8.1)$$

Или, исходя из уравнений (7.1), (7.2), получаем:

$$X_1 \sum_{i=1} i(i-1) X_1^{i-2} \lambda_{ij} dX_1 + \quad (8.2)$$

$$+ \sum_{i=1} (1-i) i X_1^{i-1} \lambda_{ij} dX_1 = 0.$$

Перепишем теперь уравнения (7.1), (7.2), обозначив Λ_i сумму вириальных коэффициентов:

$$\sum_{j=1} \lambda_{ij} = \Lambda_i(T). \quad (9)$$

Таким образом, в условиях нашего рассмотрения:

$$\ln \gamma_1 \approx \sum_{i=1} i \Lambda_i X_1^{i-1}, \quad (10.1)$$

$$\ln \gamma_2 \approx \sum_{i=1} (1-i) \Lambda_i X_1^i = \sum_{i=2} (1-i) \Lambda_i X_1^i. \quad (10.2)$$

Если $\Lambda_1 \neq 0$, то логарифмы предельных коэффициентов активности – $\ln \gamma_i^0 = \lim_{X_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_i$, соответствуют симметричной нормировке избыточных функций:

$$\ln \gamma_1^0 = \Lambda_1 \neq 0, \quad \gamma_1(X_1 \rightarrow 0) = \gamma_1^0 \neq 1, \quad (11.1)$$

$$\ln \gamma_2^0 = 0, \quad \gamma_2(X_1 \rightarrow 0) = 1. \quad (11.2)$$

В нашем случае несомненно более удобно воспользоваться асимметричной нормировкой избыточных функций (для этого вполне достаточно выполнить единственное условие $\Lambda_1 = 0$):

$$\ln \gamma_1^0 = 0, \quad \gamma_1(X_1 \rightarrow 0) = \gamma_1^0 = 1, \quad (12.1)$$

$$\ln \gamma_2^0 = 0, \quad \gamma_2(X_1 \rightarrow 0) = 1, \quad (12.2)$$

$$\ln \gamma_1^{\text{ass}} \approx \sum_{i=2} i \Lambda_i X_1^{i-1}, \quad (12.3)$$

$$\ln \gamma_2^{\text{ass}} \approx \sum_{i=2} (1-i) \Lambda_i X_1^i, \quad (12.4)$$

Впредь всегда будем пользоваться именно этой нормировкой.

Рассмотрим функцию G^{mix}/RT (приведенную к RT молярную энергию Гиббса смешения) и вторую производную от G^{mix}/RT , которая численно совпадает со второй производной от полной молярной свободной энергии Гиббса, отнесенной к $RT - G^{\text{mix}}/RT$

$$G^{\text{mix}}/RT = X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + \quad (13.1)$$

$$+ X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2,$$

$$\partial[G^{\text{mix}}/RT]/\partial X_1 = 1/X_1 + 1/X_2 - (\ln X_2 + 1) + \quad (13.2)$$

$$+ \sum_{i=1} i^2 \Lambda_i X_1^{i-1} + \sum_{i=2} (1-i) \Lambda_i [i(i-1) X_1^{i-2} - (i+1) X_1^{i-1}],$$

$$\partial^2[G^{\text{mix-ass}}/RT]/\partial X_1^2 \approx 1/X_1 + \sum_{i=2} i(i-1) \Lambda_i X_1^{i-2}. \quad (13.3)$$

Абсолютно аналогично можно рассчитать (приведенную к RT) первую производную от химического потенциала – μ_1 или логарифма активности $\ln a_1$, соответственно:

$$1/RT (\partial \mu_1 / \partial X_1) = (\partial \ln a_1 / \partial X_1) \approx \quad (14)$$

$$\approx 1/X_1 + \sum_{i=2} i(i-1) \Lambda_i X_1^{i-2}.$$

Тогда уравнение потери диффузионной устойчивости раствором (или условие спиноподального распада) примет вид:

$$G_{11}^{\text{mix-ass}} = \partial^2[G^{\text{mix-ass}}/RT]/\partial X_1^2 = \quad (15)$$

$$= (\partial \ln a_1 / \partial X_1) \approx 1/X_1 + \sum_{i=2} i(i-1) \Lambda_i X_1^{i-2} = 0.$$

Применение модели VD-AS к описанию избыточных функций производных легких фуллеренов в системе $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$. Области диффузионной неустойчивости

Предварительные расчеты показали, что трехчленной аппроксимации в модели VD-AS – (i.e. $i = 2, 3, 4$) вполне достаточно для достаточно точного описания избыточных функций в системе $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$, как и ранее в иных подобных системах [42, 43]:

$$\ln \gamma_1^{ass} \approx 2\Lambda_2 X_1 + 3\Lambda_3 X_1^2 + 4\Lambda_4 X_1^3, \quad (16.1)$$

$$\ln \gamma_2^{ass} \approx -\Lambda_2 X_1^2 - 2\Lambda_3 X_1^3 - 3\Lambda_4 X_1^4. \quad (16.2)$$

Тогда уравнение потери диффузионной стабильности (спинодали) принимает вид:

$$12\Lambda_4 X_1^3 + 6\Lambda_3 X_1^2 + 2\Lambda_2 X_1 + 1 = 0. \quad (16.3)$$

Уравнение легко разрешается относительно X_1 (формула Кардано для кубического уравнения). Рассчитанные параметры VD-AS (отн. ед.): $\Lambda_2 = 9.70 \times 10^6$, $\Lambda_3 = -1.15 \times 10^{11}$, $\Lambda_4 = 1.71 \times 10^{14}$, $X_1^{diff-instab} \approx 3.10 \times 10^{-5}$. Параметры модели ($\Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4$) были рассчитаны нами из зависимостей $\ln \gamma_{H_2O}(X_1)$ (см. табл. 1) по уравнению (16.2):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \ln \gamma_{H_2O} = \ln a_{H_2O} - \ln X_{H_2O} = \\ &= \ln a_{H_2O} - \ln(1 - X_1). \end{aligned} \quad (17)$$

Формально огромные значения суммарных вириальных коэффициентов ($\Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4$) сотни членов, не являются неожиданными, поскольку они представляют собой суммы рядов, содержащих возможно сотни и более членов, отвечающих за приведенные энергии взаимодействия считанных молекул нанокластеров с огромным количеством молекул воды. Чтобы продемонстрировать адекватность модели VD-AS в приложении к рассматриваемой системе, приведем расчетные и экспериментальные данные по концентрационной зависимости $\ln \gamma_{H_2O}(X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3})$ – рис. 3.

Далее, согласно уравнению (16.1), мы рассчитали концентрационные зависимости $\ln \gamma_1^{ass}(X_1)$ (табл. 1 и рис. 4). Из рис. 4 видно, что зависимость $\ln \gamma_1^{ass}(X_1)$ проходит через максимум при: $X_1 \approx 3 \times 10^{-5}$ отн. ед. Установить положение максимума по уравнению (16.1) легко, решая квадратное уравнение:

$$(1/2)d(\ln \gamma_1^{ass} / dX_1) = \Lambda_2 + 3\Lambda_3 X_1 + 6\Lambda_4 X_1^2 = 0, \quad (18)$$

или:

$$X_1 = [-1.5\Lambda_3 \pm (4.5\Lambda_3^2 - 12\Lambda_2\Lambda_4)^{1/2}] / \Lambda_2. \quad (19)$$

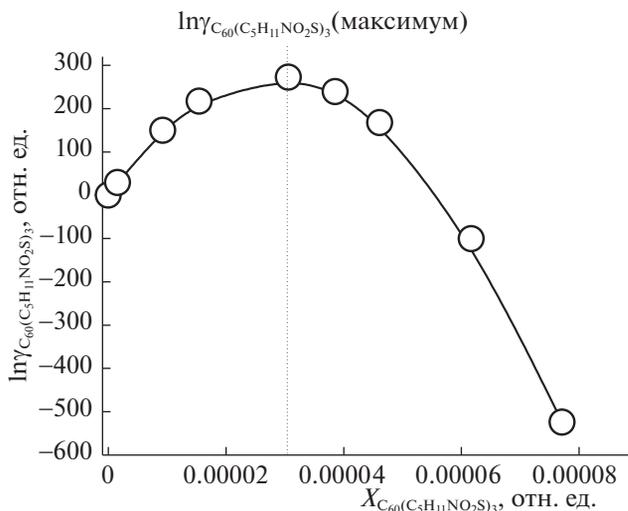


Рис. 4. Концентрационная зависимость логарифма коэффициента активности $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3$ для бинарной системы $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$ в интервале температур 272.58–273.15 К.

Согласно уравнению (16.3) определили границы диффузионной устойчивости – $X_1^{diff-instab}$ (табл. 2 и рис. 5), решая кубическое уравнение:

$$F = 12\Lambda_4 X_1^3 + 6\Lambda_3 X_1^2 + 2\Lambda_2 X_1 + 1 = 0. \quad (20)$$

Из табл. 2 видно, что уравнение (20) имеет один действительный корень в области изученных концентраций. Из этого факта можно сделать заключение, что, начиная с определенной концентрации: $X_1^{diff} \approx 3.1 \times 10^{-5}$ отн. ед. растворы нанокластера в воде начинают расслаиваться или возможно предрасслаиваться (см. ниже). На рис. 5 представлена концентрационная зависимость функции диффузионной неустойчивости: $F = 12\Lambda_4 X_1^3 + 6\Lambda_3 X_1^2 + 2\Lambda_2 X_1 + 1$. Из рис. 5 видно, что функция $F(X_1)$ имеет пересечение с осью абсцисс, что отвечает потере диффузионной устойчивости.

Процессы ассоциации в системах водорастворимое производное легкого фуллерена– H_2O изучались неоднократно методом динамического светорассеяния (см., в частности работы [22–24, 26, 40]). Установлено, что с ростом концентраций последовательно образуются из мономерных молекул ассоциаты первого порядка, из них – ассоциаты второго порядка и, наконец, из них – ассоциаты третьего порядка. В связи с этим представляется уместным, с точки зрения, факта потери раствором диффузионной устойчивости, с одной стороны, и линейных размеров превалирующих

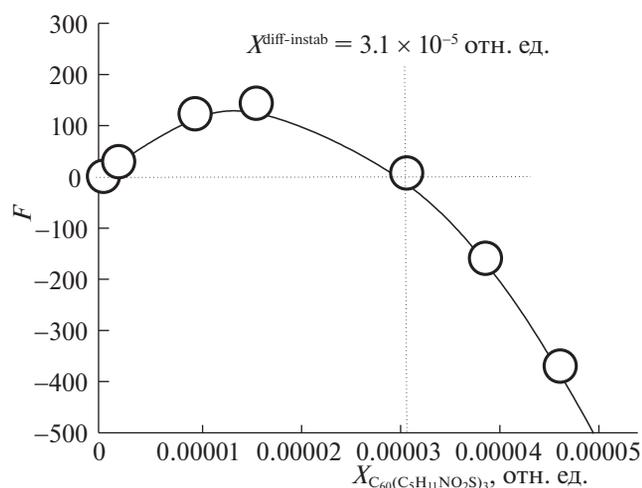


Рис. 5. Концентрационная зависимость функции диффузионной неустойчивости: $F = 12\Lambda_4 X_1^3 + 6\Lambda_3 X_1^2 + 2\Lambda_2 X_1 + 1$ для бинарной системы $C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3 - H_2O$ в интервале температур 272.58–273.15 К.

ассоциатов, с другой стороны, разделить концентрационный интервал на 4 зоны:

I. Первая зона при $X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3} \rightarrow 0$ (бесконечно разбавленный раствор), где присутствуют только мономеры с линейными размерами около 2 нм. Этой зоны мы в эксперименте не наблюдали ни в одной из изученных систем [22–24, 26, 40]. Растворы истинные и абсолютно стабильные.

II. Во второй зоне при $X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3} < X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3}^{diff-instab} \approx 3.1 \times 10^{-5}$ отн. ед. в растворе образуются “малые ассоциаты” (с линейными размерами десятки – первые сотни нм). Растворы становятся нанокolloидными.

III. В третьей зоне при $X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3} \approx X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3}^{diff-instab} \approx 3.1 \times 10^{-5}$ отн. ед. в добавление к “малым ассоциатам” в растворе появляются “большие ассоциаты” с линейными размерами последние сотни нм вплоть до 1 мкм. Растворы становятся микрокolloидными и начинают терять диффузионную устойчивость, т.е. предраслаиваться.

В четвертой зоне при $X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3} > X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3}^{diff-instab}$ или $X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3} \gg X_{C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3}^{diff-instab}$ появляются “суперассоциаты” с линейными размерами несколько мкм. Растворы быстро теряют диффузионную устойчивость, становятся реальными кolloидными или гетерогенными.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 18-08-00143 А, 19-015-00469 А, 19-016-00003 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li J., Takeuchi A., Ozawa M. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. V. 23. P. 1784.
- Chiang L.Y., Bhonsle J.B., Wang L. et al. // Tetrahedron. 1996. V. 52. P. 4963.
- Chiang L.Y., Upasani R.B., Swirczewski J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10154.
- Meier M.S., Kiegiel J. // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 1717.
- Szymanska L., Radecka H., Radecki J. et al. // Biosens. Bioelectron. 2001. V. 16. P. 911.
- Mirkov S.M., Djordjevic A.N., Andric N.L. et al. // Nitric Oxide. 2004. V. 11. P. 201.
- Kokubo K., Matsubayashi K., Tategaki H. et al. // ACS Nano. 2008. V. 2. № 2. P. 327.
- Yang J.M., He W., Ping H. et al. // Chinese. J. Chem. 2004. V. 22. № 9. P. 1008.
- Sheng W., Ping H., Jian Min Z. et al. // Synthetic Communications. 2005. V. 35. № 13. P. 1803.
- Chiang Long Y. Fullerene Derivatives as Free Radical Scavengers. US patent 5648523. July 15. 1997.
- Lamparth I., Hirsch A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 1727.
- Liang Bing Gan, Chu Ping Luo // Chinese Chemical Letters. 1994. V. 5. № 4. P. 275.
- Kotelnikova R.A., Kotelnikov A.I., Bogdanov G.N. et al. // FEBS Lett. 1996. V. 389. P. 111.
- Hu Z., Guan W., Wang W. et al. // Carbon. 2008. V. 46. P. 99.
- Kumar A., Rao M.V., Menon S.K. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 6526.
- Jiang G., Yin F., Duan J., Li G. // J. Mater. Sci: Mater. Med. 2015. V. 26. P. 1.
- Grigoriev V.V., Petrova L.N., Ivanova T.A. et al. // Biology Bull. 2011. V. 38. P. 125.
- Kotel'nikova R.A., Faingol'd I.I., Poletaeva D.A. et al. // Rus. Chem. Bull. 2011. V. 6. P. 1172.
- Leon A., Jalbout A.F., Basiuk V.A. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 452. P. 306.
- Hu Y.H., Ruckenstein E. // Mol. Struct. Theochem. 2008. V. 865. P. 94.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al. // Rus. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 38.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 202. P. 50.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 202. P. 1.
- Manyakina O.S., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 211. P. 487.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. V. 85. № 6. P. 1009.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 230.
- Lushin A.I., Charykov N.A., Semenov K.N. et al. // Industrial and Engineering Chemical Research. 2013. V. 52. P. 14583.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al. // Ibid. 2013. V. 52. P. 16095.
- Shestopalova A.A., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // J. Molecular Liquids. V. 211. 2015. P. 301.

30. *Semenov K.N., Postnov V.N., Charykov N.A. et al.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2011. Т. 84. № 1. P. 44.
31. *Semenov K.N., Letenko D.G., Charykov N.A. et al.* // *Ibid.* 2010. V. 83. P. 1948.
32. *Семенов К.Н., Иванова Н.М., Чарыков Н.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 2. С. 318.
33. *Semenov K.N., Meshcheriakov A.A., Charykov N.A. et al.* // *RSC Advances.* 2017. № 7. P. 15189.
34. *Noskov B.A., Timoshen K.A., Akentiev Al.V. et al.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2017. V. 529. P. 1.
35. *Lelet M.I., Semenov K.N., Andrusenko El.V. et al.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 2017. V. 115. P. 7.
36. *Semenov K.N., Charykov N.A., Meshcheriakov A.A. et al.* // *J. Molecular Liquids.* 2017. V. 242. P. 940.
37. *Semenov K.N., Andrusenko El.V., Charykov N.A. et al.* // *Progress in Solid State Chemistry.* 2017. V. 47–48. P. 1.
38. *Serebryakov E.B., Semenov K.N., Stepanyuk I.V. et al.* // *J. Molecule Liquids.* 2018. V. 256. P. 507.
39. *Yur'ev G.O., Lelet M.I., Pochkayeva E.A. et al.* // *J. Chem. Thermodynamics* 2018. V. 127. P. 39.
40. *Charykov N.A., Semenov K.N., López En.R. et al.* // *J. Molecule Liquids.* 2018. V. 256. P. 305.
41. *Safyannikov N.M., Charykov N.A., Garamova P.V. et al.* // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2018. V. 9. № 1. P. 46.
42. *Matuzenko M.Yu., Shestopalova A.A., Semenov K.N. et al.* // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2015. V. 6. № 5. P. 715.
43. *Matuzenko M.Yu., Tyurin D.P., Manyakina O.S. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 6. № 4. P. 704.
44. *Pitzer K.S.* // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. № 2. P. 268.
45. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. № 18. P. 5701.
46. *Filippov V.K., Charykov N.A., Rumyantsev A.V.* // *Rep. Rus. Acad. Sciences. Seria: Physics-Chemistry.* 1987. V. 296. № 3. P. 665.
47. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003.
48. *Charykov N.A., Litvak A.M., Mikhailova M.P. et al.* // *Rus. Phys. and Tech. Semic.* 1997. V. 31. № 4. P. 410.
49. *Litvak A.M., Charykov N.A.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 1990. V. 64. № 9. P. 2331.
50. *Litvak A.M., Moiseev K.D., Charykov N.A. et al.* // *Rus. Tech. Phys. Lett.* 1990. V. 16. № 13. P. 41.
51. *Baranov A.N., Guseinov A.A., Litvak A.M. et al.* // *Ibid.* 1990. V. 16. № 5. P. 33.
52. *Stringfellow G.B.* *J. Elecctrion. Mat.* 1981. V. 10. № 5. P. 919–936.
53. *Stringfellow G.B.* // *J. Cryst. Growth.* 1982. V. 58. P. 194.
54. *Litvak A.M., Charykov N.A.* // *Rus. J. Neorg. Chem.* 1990. V. 35. № 12. P. 3059.