

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ  
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.35.03+541.11/.118+544.971.62

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДДУКТОВ  
ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ И АМИНОКИСЛОТ

© 2021 г. Н. А. Чарыков<sup>a,b</sup>, В. А. Кескинов<sup>a,\*</sup>, А. В. Петров<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),  
197022, Санкт-Петербург, Россия

<sup>c</sup> Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
198504, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: keskinov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Проведен расчет избыточных термодинамических функций в бинарных системах аддукт легкого фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и аминокислот  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  при температурах, близких к 273.15 К. Описана асимметричная модель вириального разложения – VD-AS. Исследованы диффузионная устойчивость, ассоциация и электрокинетические потенциалы аддуктов в водных растворах. Описаны объемные и рефракционные свойства в бинарных системах и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  (концентрационные зависимости плотности, средних и парциальных молярных объемов и рефракций). Рассчитаны области диффузионной устойчивости, определены размеры и электрокинетические потенциалы ассоциатов в растворах. Изучена политермическая растворимость в бинарных системах и изотермическая растворимость в тройных системах с участием аддуктов фуллеренов  $C_{60}(R)_n$  и  $C_{70}(R)_n$ . Описаны транспортные свойства (вязкость и электропроводность) в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ .

**Ключевые слова:** бис-, три-, окто-аддукты, легкие фуллерены, аминокислоты, лизин, треонин, аргинин, оксипролин, избыточные термодинамические функции, полуэмпирическая модель, рефракционные и объемные свойства, ассоциация, диффузионная устойчивость, растворимость, электропроводность, вязкость

DOI: 10.31857/S0044453721110066

В данной работе представлены экспериментальные и расчетные данные о физико-химических свойствах водорастворимых аддуктов легких фуллеренов и аминокислот, как незаменимых, так и некоторых заменимых. Рассмотрены также применяемые полуэмпирические модели, используемые для расчета избыточных термодинамических функций и растворимости аддуктов в водных растворах.<sup>1</sup>

1. ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ АДДУКТ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА  $C_{60}$  И  $C_{70}$  И АМИНОКИСЛОТ  $C_{60}(R)_n-H_2O$  И  $C_{70}(R)_n-H_2O$  ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, БЛИЗКИХ К 273.15 К. АСИММЕТРИЧНАЯ МОДЕЛЬ ВИРИАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ – VD-AS. ДИФФУЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, АССОЦИАЦИЯ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ АДДУКТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В ряде работ нашей научной группы [1–15] с помощью термометра Бекмана изучена концентрационная зависимость понижения температуры начала кристаллизации растворителя в бинарных системах бис-аддукт легкого фуллерена  $C_{60}$  и

<sup>1</sup> Обзор в основном опирается на работы авторов, а также других исследователей, в том числе соавторов Н.А. Чарыкова, В.А. Кескинова и А.В. Петрова в целом ряде из цикла статей, приведенных в библиографии настоящего обзора.

$C_{70}$  и аминокислот (лизина, оксипролина, треонина, аргинина и гистидина) при температурах, близких к 273.15 К. Предложена асимметричная модель вириального разложения избыточной свободной энергии Гиббса раствора – VD-AS, на основании которой рассчитаны парциальные и средние молярные термодинамические функции бинарных растворов и области расслаивания–несмешиваемости (потери диффузионной устойчивости).

В настоящее время в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по определению избыточных термодинамических функций (активностей и коэффициентов активности растворителя–воды и растворенных веществ – аддуктов легких фуллеренов и аминокислот). Следует отметить практически полное отсутствие подобных данных и для систем с другими водорастворимыми производными фуллеренов (фуллеренолами разного состава –  $C_{60}(OH)_n$ ,  $C_{60}(OH)_m$ , сложными эфирами фуллеренов и карбоновых и дикарбоновых кислот, например, *трис*-малонатами  $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ ,  $C_{70}[C(COOH)_2]_3$ , белками или пептидами. Более того, авторами не найдено литературных данных по избыточным функциям растворов самих фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в каких-либо растворителях, даже, если растворимость в последних не слишком мала (например, *о*-ксилолах, галогеннафталинах и т.д.; см., например [16, 17]).

Существует единственный цикл статей, посвященный указанной тематике, в котором методом криометрии или определения понижения температур ликвидуса (температур появления первых кристаллов растворителя – льда) проведены подобные исследования в водных растворах производных фуллеренов (см. [1–15]). Никаких экспериментальных данных, полученных другими методами – по давлению пара растворителя (например, изопиестическим), методом потенциометрии (например, с помощью стеклянных электродов, обратимых относительно ионов – продуктов диссоциации фуллереновых производных) нами не обнаружено. С одной стороны, это связано с относительно низкой растворимостью производных фуллеренов в воде (в шкалах мольных долей или моляльности), что для растворов самих фуллеренов усугубляется относительно низкими давлениями пара над неводными (как правило, ароматическими) растворителями; а, с другой стороны, – полной неразработанностью электродных фуллеренсодержащих материалов, характеризующихся, вероятно, очень низкой подвижностью макромолекул. Никаких попыток термодинамического описания подобных систем авторами также не обнаружено, несмотря на достаточно нетривиальное поведение фуллеренов в растворах, которое характеризуется последовательной, иерархической ассоциацией с образова-

нием кластеров различного порядка и размера (см. далее). Такие системы характеризуются огромными положительными отклонениями от идеальности и при относительно высоких концентрациях производных фуллеренов предраслаиваются, а затем и расслаиваются. Авторами [1–12] была разработана оригинальная асимметричная модель вириального разложения избыточной свободной энергии раствора по мольным долям компонентов – VD-AS, способная к достаточно адекватному описанию систем такого типа.

*Криометрические исследования в бинарных системах аддукт легкого фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  аминокислотами:  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  при температурах, близких к 273.15 К (R-аминокислотный остаток,  $n = 2, 3, 8$ )*

Криометрические исследования в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  при температурах, близких к 273.15 К состояли в определении концентрационных зависимостей температур начала кристаллизации льда из водных растворов. Концентрации растворов (в шкале мольных долей –  $X$ ) при этом изменялись в широких пределах:  $X_{C_{60}(R)_n} = n \times 10^{-6} - n \times 10^{-4}$  отн. ед. Температуры начала кристаллизации определялись с помощью термометра Бекмана с линейной разрешающей способностью шкалы прибора  $\Delta T/\Delta h \approx 0.01$  К/мм ( $h$  – высота поднятия ртути в капилляре термометра). Примеры прямых экспериментальных данных по изменению температур начала кристаллизации льда из водных бинарных систем  $C_{60}(R)_n-H_2O$  (на примере *бис*-аддукта  $C_{60}$  с оксипролином  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ) представлена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, зависимость  $\Delta T(X_{C_{60}(R)_n})$  – резко нелинейная (кривая – вогнутая), что свидетельствует о существенной неидеальности раствора, причем для всех растворов, даже очень разбавленных. На рис. 1 для сравнения стрелкой показано значение  $\Delta T^{id}$  для идеального водного раствора неэлектролита. Хорошо видно, что экспериментально определенное  $\Delta T$  на 1–2 порядка соответственно для концентрированных и разбавленных растворов превышает  $\Delta T$  для идеального неэлектролитного раствора. Так что, естественно, ожидать существенные положительные отклонения бинарного раствора от идеальности. Аналогичные результаты получены и для всех других *бис*-, *трис*- и *окто*-аддуктов фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  аминокислотами:  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ .

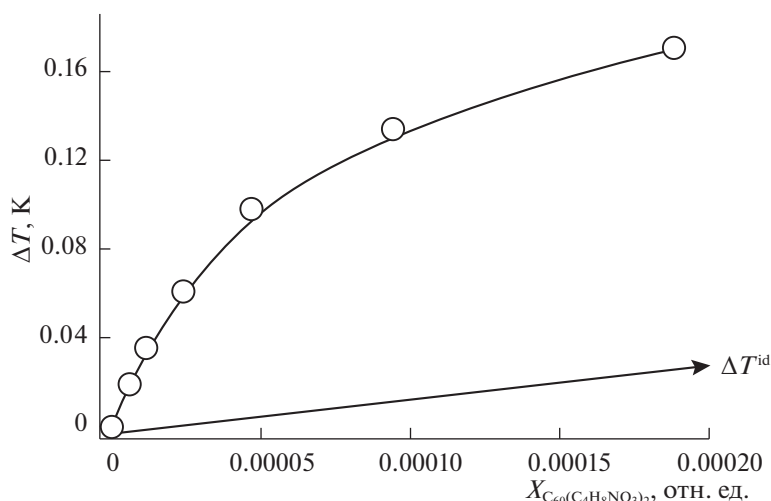


Рис. 1. Концентрационная зависимость понижения температуры замерзания раствора в бинарной системе  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  при температурах  $\sim 273.15$  К (пример).

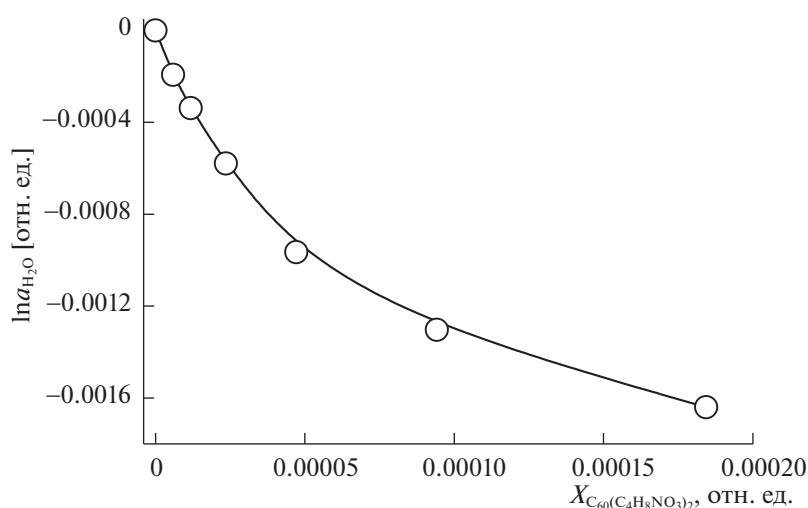


Рис. 2. Концентрационная зависимость активности воды в бинарной системе  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  при температурах  $\sim 273.15$  К (пример).

*Расчет активности и коэффициентов активности  $H_2O$  в бинарных системах:  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$*

Для расчета активности воды  $a_{H_2O}$  использовано известное соотношение, получаемое из равенства химических потенциалов  $H_2O$  в чистом льду и в неидеальном водном растворе (см., например [14]):

$$[-\Delta H_W^f \Delta T - \Delta C_p \Delta T^2] / [R(T_0^f - \Delta T)T_0^f] = \ln a_{H_2O}, \quad (1)$$

где  $\Delta H_W^f = 5990$  Дж/моль,  $\Delta C_p = -38.893$  Дж/(моль К),  $T_0^f = 273.15$  К – соответственно, теплота плавления льда, изменение изобарной теплоемкости при плавлении льда и температура плавления льда,  $\Delta T = T_0^f - T$  ( $T$  – температура начала кристаллизации из бинарного раствора),  $R$  – универсальная га-

зовая постоянная. Полученные данные представлены на примере системы с оксипролином на рис. 2. Уравнение (1) получено в симметричной шкале нормировки термодинамических функций для обоих компонентов раствора:

$$a_{H_2O}(X_{H_2O} = 1) = \gamma_{H_2O}(X_{H_2O} = 1) = 1, \quad (2)$$

$$a_{C_{60}(R)_n}(X_{C_{60}(R)_n} = 1) = \gamma_{C_{60}(R)_n}(X_{C_{60}(R)_n} = 1) = 1, \quad (3)$$

где  $X_i$ ,  $a_i$  и  $\gamma_i$  – мольная доля, активность и коэффициент активности  $i$ -го компонента раствора. Далее авторами [14] был проведен расчет концентрационных зависимостей  $\ln \gamma_{H_2O}$ , производных  $d \ln \gamma_{H_2O} / dX_{C_{60}(R)_n}$  (последние вычислялись численно). По уравнению Гиббса–Дюгема был проведен расчет концентрационной зависимости производной  $d \ln \gamma_{C_{60}(R)_n} / dX_{C_{60}(R)_n}$ , произведено

численное интегрирование и получена концентрационная зависимость  $\ln \gamma_{C_{60}(R)_n}$ . В результате были получены огромные положительные значения функции  $\ln \gamma_{C_{60}(R)_n} \approx n(10^2)$ .

Этот факт связан, на наш взгляд, прежде всего, со способом нормировки, который может быть принципиально двояким.

1. Симметричная нормировка “на чистые компоненты” (2, 3). В этом случае следует, на наш взгляд, представить себе состояние переохлажденного на тысячи К глубоко метастабильного псевдорасплава молекул мономерных нанокластеров, на которые мы пытаемся нормировать парциальные термодинамические функции последних. Реальное же состояние компонента-нанокластера принципиально иное (см., например, [4, 16, 17]). Установлено последовательное образование из сильно гидратированных мономеров еще сильнее гидратированных ассоциатов I порядка (содержащие сотни мономеров), из ассоциатов I порядка образуются ассоциаты II порядка (содержащие уже сотни тысяч мономеров), далее образуются еще более крупные ассоциаты III порядка. Таким образом, реальное состояние молекулы нанокластера следующее — она гидратирована, включена в ассоциат I порядка, который дополнительно гидратирован, и включен в ассоциат II порядка, который тоже дополнительно гидратирован и т.д.

2. Асимметричная нормировка: растворитель —  $H_2O$  нормирован на чистый растворитель, а нанокластер — на гипотетический раствор с единичной концентрацией (в той или иной шкале концентраций  $C^{hyp} = 1$ ) и свойствами бесконечно разбавленного раствора:

$$a_{H_2O}(X_{H_2O} = 1) = \gamma_{H_2O}(X_{H_2O} = 1) = 1, \quad (4)$$

$$a_{C_{60}(R)_n}(C_{C_{60}(R)_n} \rightarrow 0, C^{hyp} = 1) = C_{C_{60}(R)_n}, \quad (5)$$

$$\gamma_{C_{60}(R)_n}(C_{C_{60}(R)_n} \rightarrow 0, C^{hyp} = 1) = 1. \quad (6)$$

Здесь наблюдается обратная картина: парциальные термодинамические функции нанокластера нормированы на мономерные неассоциированные молекулы последнего, расположенные бесконечно далеко друг от друга, которые в этих системах, и в системах с другими водорастворимыми производными (см., например, [2, 4, 16–20]), вообще не найдены, даже при самых низких концентрациях. И это нормировочное состояние глобально отдалено от реального.

В действительности реальное состояние нанокластеров лежит “где-то посередине” между первой и второй нормировкой, но все равно довольно далеко от обеих (хотя, конечно, ближе ко второй). Этот факт отражает такое непривычное сочетание характеристик растворов: с одной стороны, они очень разбавлены (в обычных случаях

такие концентрации соответствуют бесконечному разбавлению, в нашем случае — несомненно, это не так), а, с другой стороны, очень сильно и иерархически ассоциированы.

Указанный метод расчета неудобен и неточен (численное дифференцирование и интегрирование, нормировка, особенно по первому варианту, полностью не соответствует природе системы). Поэтому в дальнейшем мы перейдем ко второму способу нормировки и разработаем непротиворечивую полуэмпирическую термодинамическую модель избыточных термодинамических функций рассматриваемых систем, что позволит нам избежать численных операций.

*Асимметричная модель вириального разложения  
избыточной свободной энергии Гиббса  
раствора — VD-AS*

Для описания термодинамического поведения указанных бинарных систем нами была разработана полуэмпирическая модель VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model), основанная на вириальном разложении избыточной молярной энергии Гиббса раствора по молярным долям компонентов. Такой прием и ранее весьма часто применялся для термодинамического описания как бинарных, так и многокомпонентных систем различной физико-химической природы, например, растворов электролитов [21–24], расплавов неэлектролитов (в частности, полупроводников) [25–27], твердых растворов эквивалентного замещения [29, 30]. При использовании только одного члена в подобном разложении (соответствующего второму вириальному коэффициенту) для бинарной системы (см. ниже уравнение (7)) реализуется хорошо известная модель строго регулярных растворов, при допущении температурной зависимости единственного вириального коэффициента — модель квазирегулярных растворов, при использовании третьих вириальных коэффициентов — модель субрегулярных растворов и модель EFLCP, наконец, при дополнительном использовании в разложении вклада электростатических неспецифических взаимодействий согласно теории Дебая–Хюккеля — модель Питцера в различных модификациях.

Итак, пусть 1 — номер растворенного вещества (в нашем случае нанокластера — водорастворимого производного легкого фуллерена), 2 — номер растворителя (в нашем случае  $H_2O$ ). Постулируем следующее выражение:

$$\begin{aligned} G^{ex}/RT &= (n_1 + n_2) \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 X_1^i X_2^j \lambda_{ij} = \\ &= \left( \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 n_1^i n_2^j \lambda_{ij} \right) / (n_1 + n_2)^{i+j-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $G^{ex}$  – полная молярная избыточная свободная энергия Гиббса раствора,  $R = 8.31$  Дж/К,  $T$  – температура (К),  $n_i$  и  $X_i$  – число молей и молярная доля  $i$ -го компонента, соответственно,  $\lambda_{ij}$  –  $ij$ -й вириальный коэффициент в разложении  $G^{ex}/RT$  по числам молей компонентов, верхние пределы суммирования в общем случае не лимитированы и могут быть произвольными. Вообще говоря,  $\lambda_{ij}$  естественным образом отождествляется с приведенной (к  $RT$ ) неспецифической энергией взаимодействия  $i$  частиц компонента 1 и  $j$  частиц компонента 2. Если учесть очень существенные различия в молярной массе компонентов (первые тяжелее практически на 2 порядка) и в их линейных размерах (практически на порядок – нанокластеры в нашем случае “полые”), то вполне понятно, что, если верхний предел суммирования по компоненту 1 представляет собой небольшое натуральное число (до 4–6), то верхний предел суммирования по компоненту 2 может быть больше на порядок или даже два порядка.

Вычислим избыточные термодинамические функции компонентов – логарифмы коэффициентов активности  $\ln \gamma_i$ :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \partial(G^{ex}/RT)/\partial n_1 = \\ &= \sum_{i=1} \sum_{j=1} [i - (i + j - 1)X_1] X_1^{i-1} X_2^j \lambda_{ij}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \partial(G^{ex}/RT)/\partial n_2 = \\ &= \sum_{i=1} \sum_{j=1} [j - (i + j - 1)X_2] X_1^i X_2^{j-1} \lambda_{ij}. \end{aligned} \quad (9)$$

В нашем случае молярная доля растворенного вещества и растворителя несопоставимы:

$$X_2 \gg X_1, \quad X_2 > 0.999 \approx 1, \quad X_1 \ll 1. \quad (10)$$

Таким образом, уравнения (8), (9) могут далее упрощаться:

$$\ln \gamma_1 \approx \sum_{i=1} i X_1^{i-1} \sum_{j=1} \lambda_{ij}, \quad (11)$$

$$\ln \gamma_2 \approx \sum_{i=1} (1-i) X_1^i \sum_{j=1} \lambda_{ij} = \sum_{i=2} (1-i) X_1^i \sum_{j=1} \lambda_{ij}. \quad (12)$$

Из систем уравнений (8), (9) и (11), (12) хорошо видно, что они термодинамически согласованы, т.е. подчиняются уравнению Гиббса–Дюгема при  $T, p = \text{const}$ :

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

Или, например, из системы (11), (12) сразу получается тождество:

$$X_1 \sum_{i=1} i(i-1) X_1^{i-2} \lambda_{ij} dX_1 + \sum_{i=1} (1-i) i X_1^{i-1} \lambda_{ij} dX_1 = 0.$$

Преобразуем окончательно систему уравнений (11), обозначив  $\Lambda_i$  сводные вириальные коэффициенты:

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

Тогда в условиях нашего рассмотрения:

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

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

Хорошо видно, что, если  $\Lambda_1 \neq 0$ , то логарифмы предельных коэффициентов активности –  $\ln \gamma_i^0 = \lim_{X_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_i$ , соответствуют симметричному способу нормировки избыточных термодинамических функций, а именно:

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

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

В наших условиях при выполнении условий (10) несопоставимо более удобна асимметричная нормировка (для этого достаточно потребовать выполнения единственного условия  $\Lambda_1 = 0$ ):

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

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

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

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

Этой нормировкой и будем пользоваться в дальнейшем по умолчанию.

Введем функцию  $G^{\text{mix}}/RT$  (приведенная к  $RT$  молярная свободная энергия Гиббса смешения компонентов), вторая концентрационная производная от которой совпадает со второй концентрационной производной от приведенной к  $RT$  полной молярной свободной энергии Гиббса раствора:

$$\begin{aligned} G^{\text{mix}}/RT &= X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + \\ &+ X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial[G^{\text{mix}}/RT]/\partial X_1 &= 1/X_1 + 1/X_2 - (\ln X_2 + 1) + \\ &+ \sum_{i=1} i^2 \Lambda_i X_1^{i-1} + \sum_{i=2} (1-i) \Lambda_i [i(i-1) X_1^{i-2} - \\ &- (i+1) X_1^{i-1}], \end{aligned}$$

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

Абсолютно аналогично вычислим концентрационную производную приведенного к  $RT$  химического потенциала или логарифма активности первого компонента –  $\mu_1$  и  $\ln a_1$ , соответственно:

**Таблица 1.** Параметры модели VD-AS (отн. ед.) в системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  и границы диффузионной устойчивости при температурах  $\sim 273.15$  К

Система	$\Lambda_2 \times 10^{-5}$	$-\Lambda_3 \times 10^{-9}$	$\Lambda_4 \times 10^{-13}$	$\approx X^{\text{diff-instab}} \times 10^5$
$C_{60}(C_5H_9NO_2)_2-H_2O$	10.5	11.0	4.13	1.7
$C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$	9.84	6.55	1.44	7.3
$C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$	6.64	2.31	0.267	14.5
$C_{70}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$	15.8	14.0	4.15	6.0
$C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$	97.0	25.2	12.2	3.1
$C_{70}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$	15.8	14.0	4.15	6.0
$C_{70}(C_4H_{10}NO_3)_2$	17.3	15.5	3.27	4.7

$$1/RT(\partial\mu_1/\partial X_1) = (\partial \ln a_1/\partial X_1) \approx \\ \approx 1/X_1 + \sum_{i=2} i(i-1)\Lambda_i X_1^{i-2}.$$

Тогда уравнение потери диффузионной (спиновой) устойчивости раствора имеет вид:

$$G_{11}^{\text{mix-ass}} = \partial^2[G^{\text{mix-ass}}/RT]/\partial X_1^2 = (\partial \ln a_1/\partial X_1) \approx \\ \approx 1/X_1 + \sum_{i=2} i(i-1)\Lambda_i X_1^{i-2} = 0.$$

*Применение модели VD-AS в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  при температурах  $\sim 273.15$  К*

Предварительные расчеты показывают, что трехчленной аппроксимации в рамках модели VD-AS (т.е.  $i = 2, 3, 4$ ) вполне достаточно для вычисления избыточных термодинамических функций растворов нанокластеров с удовлетворительной точностью:

$$\ln \gamma_1^{\text{ass}} \approx 2\Lambda_2 X_1 + 3\Lambda_3 X_1^2 + 4\Lambda_4 X_1^3, \\ \ln \gamma_2^{\text{ass}} \approx -\Lambda_2 X_1^2 - 2\Lambda_3 X_1^3 - 3\Lambda_4 X_1^4. \quad (13)$$

При этом уравнение потери диффузионной устойчивости принимает следующий вид:

$$12\Lambda_4 X_1^3 + 6\Lambda_3 X_1^2 + 2\Lambda_2 X_1 + 1 = 0, \quad (14)$$

т.е. представляет собой элементарно в явном виде разрешаемое относительно  $X_1$  (по формуле Кардано) кубическое уравнение.

Во всех трех бинарных системах нами были вычислены  $\ln \gamma_2$  (см. табл. 1):

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_{H_2O} = \ln a_{H_2O} - \ln X_{H_2O} = \\ = \ln a_{H_2O} - \ln(1 - X_1),$$

а из полученных данных  $\ln \gamma_2(X_1)$  по уравнению (13) определены параметры модели:  $\Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4$  для всех изученных систем с различными аминокислотами (см. табл. 1). Формально огромные значения сводных вириальных коэффициентов  $\Lambda_i$  в общем не удивительны, если мы вспомним, что по

физическому смыслу они представляют собой суммы рядов, состоящие, возможно, из сотен слагаемых, отвечающих за энергию взаимодействия считанных нанокластеров с очень большим числом молекул растворителя.

Далее нами были вычислены концентрационные зависимости  $\ln \gamma_1^{\text{ass}}(X_1)$  (см. рис. 3) и, согласно, уравнению (14), определены границы потери диффузионной устойчивости —  $X^{\text{diff}}$ . Как видно из табл. 1, все кубические уравнения (14) имеют действительные положительные корни в реальных областях концентраций, отвечающих существованию жидких растворов нанокластеров. Из этого следует, что все изучаемые водные растворы нанокластеров при определенных концентрациях  $X_1^{\text{diff-instab}} \approx n \times 10^{-(4 \div 5)}$  отн. ед. начинают расслаиваться или, возможно, предраслаиваться (см. ниже). Для примера на рис. 4 представлена концентрационная зависимость функции  $F = 12\Lambda_4 X_1^3 + 6\Lambda_3 X_1^2 + 2\Lambda_2 X_1 + 1$  в бинарной системе  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  при 273.15 К, из которой хорошо видно пересечение функцией  $F(X_1)$  оси абсцисс.

*Образование ассоциатов в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$*

В работах [2, 4, 16–20] изучены концентрационные зависимости размеров ассоциатов в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  методом динамического светорассеяния с помощью прибора Malvern Zeta Nanosizer. Температура проведения опыта составила 298.15 К. Авторы полагают, что повышение температуры от 0 до 25°C принципиально не повлияет на концентрационные зависимости размеров ассоциатов, во всяком случае в сторону их глобального увеличения (с ростом температуры). Изученный интервал концентраций в этих опытах составил  $C = 0.01-10$  г/л ( $X \approx 2 \times 10^{-7}-2 \times 10^{-4}$  отн. ед.). При больших концентрациях растворы становились непрозрачными

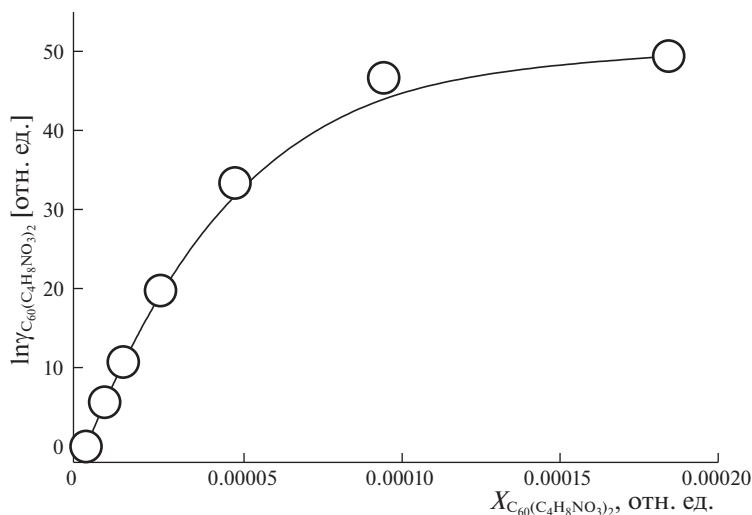


Рис. 3. Концентрационная зависимость логарифма коэффициента активности аддукта в бинарной системе  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  при температурах  $\sim 273.15$  К (пример).

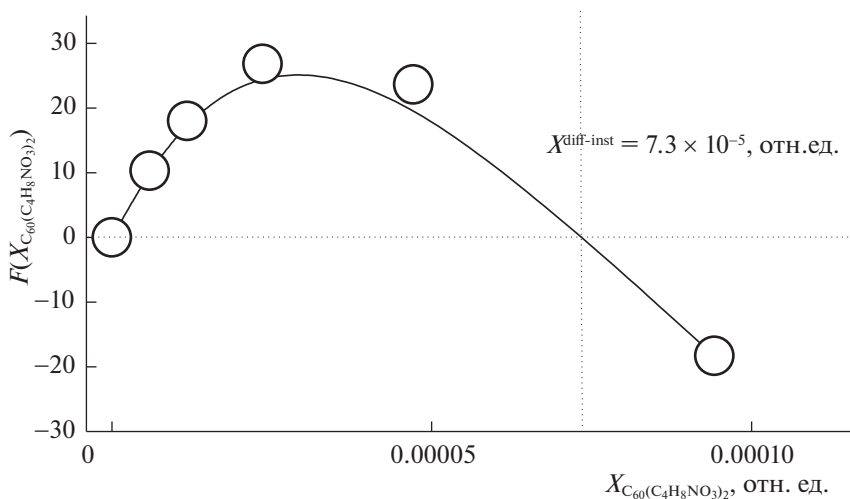


Рис. 4. Определение границ диффузионной устойчивости раствора в бинарной системе  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$  при температурах  $\sim 273.15$  К (пример).

ми и не могли быть использованы при данном методе исследования.

Авторами были получены следующие результаты:

- мономерных форм нанокластеров, точнее их гидратов (с “диаметром квазисферы”  $\delta_0 \sim 2 \pm 0.2$  нм) не обнаружено даже в самых разбавленных растворах при концентрациях  $C = 0.01$  г/л;

- во всех случаях установлено последовательное образование из мономеров ассоциатов I порядка ( $\delta_I \sim 20 \pm 10$  нм), из них образуются ассоциаты II порядка ( $\delta_{II} \sim 200 \pm 100$  нм), из них, в свою очередь, ассоциаты III порядка ( $\delta_{III} \sim 5000 \pm 1000$  нм). Последние ассоциаты, несомненно, отвечают микрогетерогенным системам.

В работах [2, 4, 16–20] представлены результаты исследования распределения нанокластеров аддуктов легких фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в водных растворах при  $25^\circ C$ . Авторы вполне осознают тот факт, что полученные методом динамического светорассеяния данные для систем типа  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  полуколичественные, как всегда бывает при обнаружении одновременно нескольких рассеивающих центров различного размера. Однако, этот факт все же позволяет производить оценку размеров ассоциатов и сам тип ассоциации.

На рис. 5 также в качестве примера представлен сводный рисунок генезиса ассоциатов  $i$ -го порядка в системе  $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2-H_2O$ . Анало-

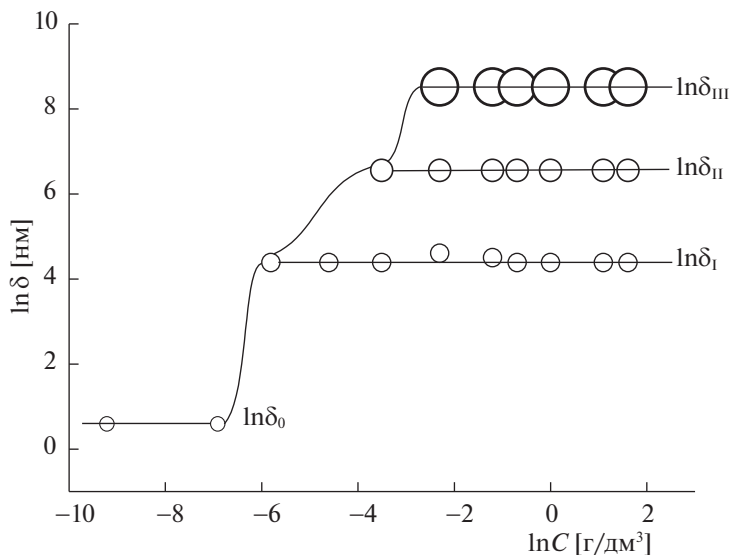


Рис. 5. Генезис образования мономеров и ассоциатов I, II и III порядка в системе  $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2-H_2O$  при  $25^\circ C$  при увеличении концентрации бис-аддукта в билгарифмической шкале.

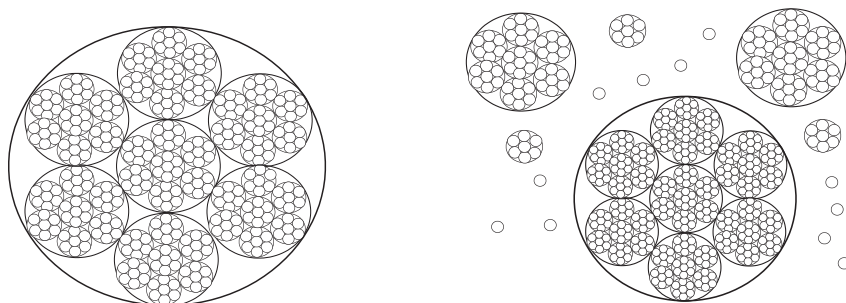


Рис. 6. Два предельных типа различной ассоциации: слева – строго последовательная иерархическая (мономеров образуют ассоциаты I порядка, которые образуют ассоциаты II порядка, которые затем – ассоциаты III порядка, ...); справа – стохастическая произвольная, когда ассоциаты всех типов сосуществуют в растворе.

гичные результаты были получены и для других систем типа  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ .

Подобный тип “иерархической” последовательной ассоциации наблюдался нами и ранее для многих водорастворимых производных  $C_{60}$  или  $C_{70}$  (см., например, [31, 32], рис. 6).

Авторами были также определены оценочные значения  $N_{i/i+1}$  (среднее число ассоциатов  $i$ -го порядка в ассоциате  $i+1$  порядка), рассчитанные по соотношению:

$$N_{i/i+1} = (\delta_{i+1}/\delta_i)^3 K_y,$$

где  $K_y \approx 0.52$  – коэффициент упаковки “малых сфер” в “большую сферу”. Также были рассчитаны оценочные значения  $N_i$  (среднее число мономеров в кластере  $i$ -го порядка) по соотношению:

$$N_i = (\delta_i/\delta_0)^3 (K_y)^i.$$

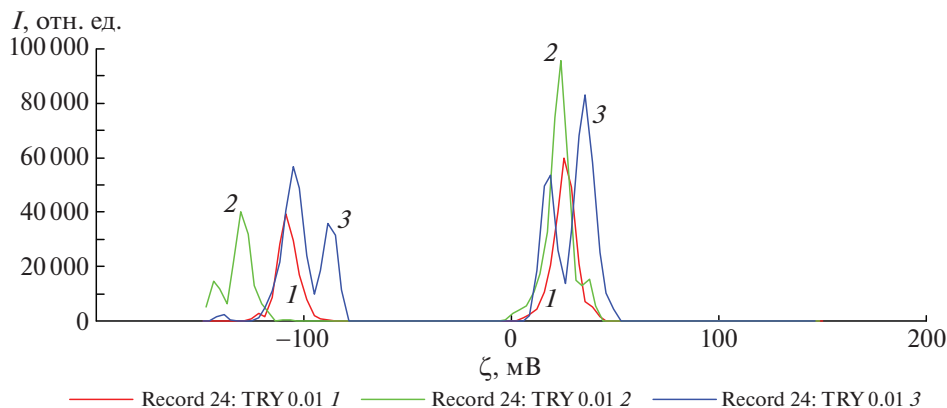
Если типичные значения  $N_1$  составляют сотни частиц, то значения  $N_2$  – уже сотни тысяч частиц, а значения  $N_3$  – единицы миллиардов частиц.

При сравнении результатов по динамическому светорассеянию с данными, полученными нами ранее о расслаивании из независимых криометрических измерений ( $X_1^{\text{diff-instab}}$ ), мы можем с определенной уверенностью утверждать, что в обеих указанных системах присутствуют три концентрационные зоны:

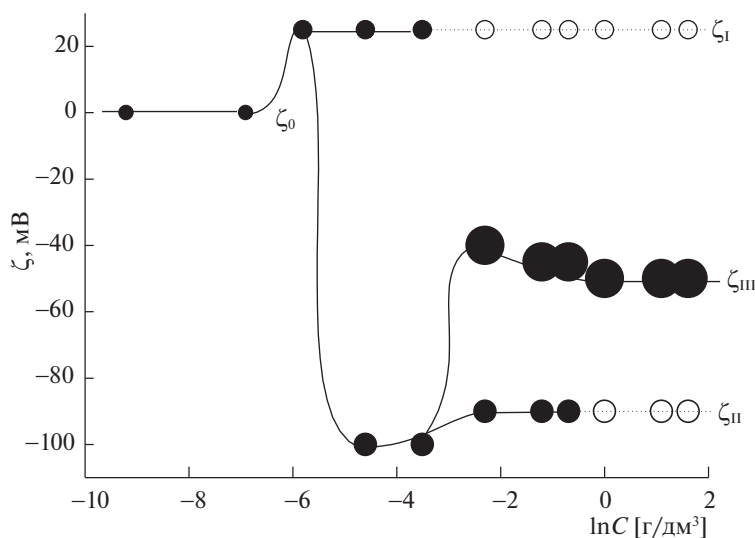
1) при  $X_1 < X_1^{\text{diff-instab}} \approx (2-7) \times 10^{-5}$  отн. ед. в растворах присутствуют только ассоциаты I порядка с линейными размерами десятки нм и, возможно, в очень малых количествах мономерные гидратированные молекулы нанокластеров; растворы вполне устойчивы, в том числе диффузионно;

2) при сопоставимых значениях  $X_1 \approx X_1^{\text{diff-instab}}$  в растворах помимо ассоциатов I порядка появляются ассоциаты II порядка с линейными размера-





**Рис. 7.** Пример распределения электрокинетических  $\zeta$ -потенциалов ассоциатов нанокластеров *bis*-аддукта легкого фуллерена  $C_{60}$  и триптофана –  $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2$  в водных растворах при  $25^\circ C$  при концентрации  $0.001 \text{ г/дм}^3$ ; кривые отвечают разным временам накопления сигнала – 10 (1), 20 (2) и 30 мин (3).



**Рис. 8.** Генезис образования мономеров и ассоциатов I, II и III порядка в системе  $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2-H_2O$  при  $25^\circ C$  при увеличении концентрации *bis*-аддукта в логарифмической шкале (черными кружками отмечены реально установленные  $\zeta$ -потенциалы ассоциатов, полыми кружками – неустановленные в эксперименте  $\zeta$ -потенциалы ассоциатов, существующих в растворе согласно данным о распределении по размерам).

ми сотни нм, и растворы начинают терять диффузионную устойчивость, иными словами растворы начинают предраслаиваться;

3) наконец, при  $X_1 > X_1^{\text{diff-instab}}$  и  $X_1 \gg X_1^{\text{diff-instab}}$  в растворах исчезают ассоциаты I порядка, появляются ассоциаты III порядка с линейными размерами единицы мкм (ассоциаты II порядка остаются устойчивыми в растворах); растворы резко начинают терять диффузионную устойчивость, т.е. расслаиваться.

*Электрокинетические  $\zeta$ -потенциалы ассоциатов в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$*

Электрокинетические  $\zeta$ -потенциалы ассоциатов в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  также получены методом динамического

светорассеяния с помощью прибора Malvern Zeta Nanosizer и естественно рассматривались по совокупности с данными по размерам ассоциатов в указанных системах. Пример концентрационной зависимости электрокинетических потенциалов нанокластеров *bis*-аддукта легкого фуллерена и триптофана –  $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2$  в водных растворах при  $25^\circ C$  представлены ниже на рис. 7. Аналогичные результаты были получены и для других систем типа  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ .

На рис. 8 также в качестве примера представлен сводный рисунок генезиса ассоциатов *i*-го порядка с различными  $\zeta$ -потенциалами в системе  $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2-H_2O$ . Аналогичные результаты были получены и для других систем типа  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ .

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1) Данные по распределению ассоциатов по размерам и электрокинетическим потенциалам, полученные методом динамического светорассеяния, в целом соответствуют друг другу, за исключением областей относительно высоких концентраций для ассоциатов (полые круги на рис. 8). Следует отметить, что методика определения размеров оказалась несколько более чувствительной, чем методика определения электрокинетических потенциалов, хотя обе они при наличии сразу нескольких ассоциатов следует признать полуколичественными – оценочными.

2) “Большие” ассоциаты II порядка и “огромные” ассоциаты III порядка обладают относительно большими по абсолютному значению отрицательными  $\zeta$ -потенциалами, одинаковым зарядом поверхности, что, несомненно, препятствует их взаимной ассоциации и коагуляции растворов. Тем не менее, они могут сосуществовать в достаточно узкой области концентрации ( $C = 0.1\text{--}0.3$  г/дм<sup>3</sup>), что вполне соответствует модели иерархической ассоциации.

3) Относительно “малые” ассоциаты I порядка, обладающие очень небольшим положительным  $\zeta$ -потенциалом, в очень узкой области концентраций ( $C = 0.02\text{--}0.05$  г/дм<sup>3</sup>) могут сосуществовать с ассоциатами II порядка с резко отрицательным  $\zeta$ -потенциалом. Очевидно, что при таких концентрациях доля последних в растворе очень мала, и их наличие также не может вызвать спонтанной коагуляции раствора.

## 2. ОБЪЕМНЫЕ И РЕФРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ АДДУКТ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ И $C_{70}$ И АМИНОКИСЛОТ $C_{60}(R)_n\text{--}H_2O$ И $C_{70}(R)_n\text{--}H_2O$

Объемные и рефракционные свойства в бинарных системах аддукт легкого фуллерена и аминокислота – вода:  $C_{60}(R)_n\text{--}H_2O$  и  $C_{70}(R)_n\text{--}H_2O$  (R-аминокислотный остаток) изучались неоднократно [5, 31, 33–42]. В частности, авторами были изучены концентрационные зависимости плотности, среднего молярного объема и парциальных молярных объемов аддуктов-компонентов –  $C_{60}(R)_n$  и  $C_{70}(R)_n$  и  $H_2O$ .

### *Объемные свойства водных растворов аддуктов в водных растворах $C_{60}(R)_n\text{--}H_2O$ и $C_{70}(R)_n\text{--}H_2O$ при 25°C*

В приведенных работах методом пикнометрии были изучены концентрационные зависимости плотности водных растворов бис-аддуктов легкого фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и аминокислот: лизина, треонина и оксипролина, гистидина, треонина и

т.д. при 25°C. Использованы кварцевые пикнометры с рабочим объемом  $\approx 10$  см<sup>3</sup>, стандартизированные по чистому растворителю ( $H_2O$  (дист.)), точность термостатирования составила  $\Delta T = \pm 0.05$  К, точность определения  $\Delta\rho = \pm 0.0002$  г/см<sup>3</sup>. Диапазон изученных концентраций  $\rho(C_{C_{60}(R)_n})$  составлял 0–100 г/л.

Из данных  $\rho(C_{C_{60}(R)_n})$  нами были рассчитаны концентрационные зависимости средних молярных объемов растворов:

$$V = v / \sum_{i=1}^2 n_i,$$

где суммирование проводится по обоим компонентам (1 –  $H_2O$ , 2 –  $C_{60}(R)_n$ ),  $v$ ,  $n_i$  – объем и числа молей  $i$ -го компонента раствора. Данные по средним молярным объемам показали, что зависимости  $V(X_{C_{60}(R)_n})$  и  $V(X_{C_{70}(R)_n})$  изоморфны для всех аддуктов ( $X_{C_{60}(R)_n}$  – мольная доля аддукта в водном растворе), все кривые оказались выпукло-вогнутыми с двумя экстремумами. Так, при очень низких концентрациях бис-аддуктов  $X_{C_{60}(R)_n} \approx 7 \times 10^{-6}\text{--}6 \times 10^{-5}$  отн. ед. средние молярные объемы проходят через минимум (а при более высоких концентрациях бис-аддуктов  $X_{C_{60}(R)_n} \approx 2 \times 10^{-4}\text{--}4 \times 10^{-4}$  отн. ед. – через максимум. Иными словами, растворы бис-аддуктов при очень низких концентрациях уплотняются (вероятно, структурируются), потом при некоторых промежуточных концентрациях разуплотняются, а затем при максимальных из изученных концентраций вновь уплотняются. В следующей работе мы продемонстрируем, что этот факт может быть связан с изменением типа иерархической ассоциации, наблюдаемой нами для водных растворов производных фуллеренов и ранее (см. выше).

В работе был также проведен расчет концентрационных зависимостей парциальных молярных объемов компонентов бинарных растворов –  $V_i$  ( $i = 1 - H_2O$ , 2 – бис-аддукт):

$$V_i = (\partial v / \partial n_i)_{T,p,n_j \neq i},$$

где  $v$  – объем раствора,  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента. Расчет функций  $V_i$  проводился нами также по известным соотношениям, связывающим средние и парциальные молярные функции:

$$V_{H_2O} = V - X_{C_{60}(R)_n} (\partial V / \partial X_{C_{60}(R)_n})_{T,p},$$

$$V_{C_{60}(R)_n} = V - X_{H_2O} (\partial V / \partial X_{H_2O})_{T,p},$$

где  $X_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента раствора. Производные  $(\partial V / \partial X_{C_{60}(R)_n})_{T,p}$  и  $(\partial V / \partial X_{H_2O})_{T,p}$  рассчитывались нами численно. Данные о функциях  $V_i$  на примере системы  $C_{60}(C_5H_9NO_2)_2\text{--}H_2O$  представлены на рис. 9. Как видно из рис. 9, функция  $V_{H_2O}$  во всех случаях проходит через ми-

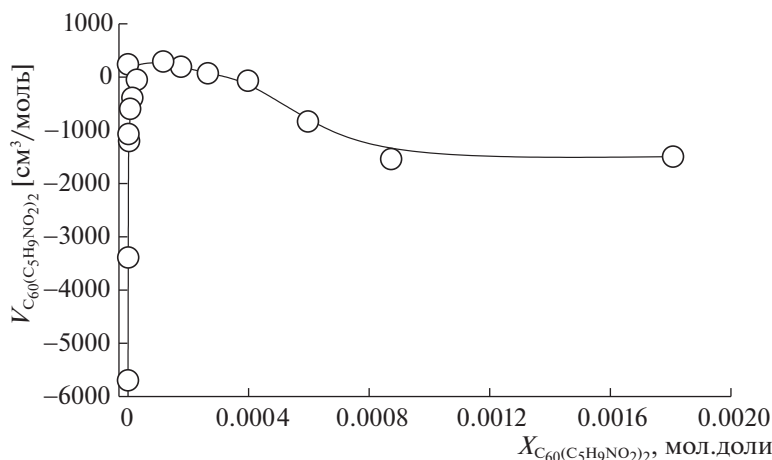


Рис. 9. Концентрационные зависимости парциальных молярных объемов  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)$  в бинарных водных растворах  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ .

нимум при  $X_{C_{60}(R)_n} \approx 1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$  отн. ед. В то же время и практически при тех же концентрациях функции  $V_{C_{60}(R)_n}$  проходят через максимумы. При этом, если функции  $V_{C_{60}(R)_n}(X_{C_{60}(R)_n})$  вогнуто-выпуклые (т.е.  $(\partial^2 V_{C_{60}(R)_n} / X_{C_{60}(R)_n}^2)_{T,p}$  меняет знак с отрицательных (в разбавленных растворах) на положительные (в концентрированных растворах), то функции  $V_{H_2O} / (X_{C_{60}(R)_n})$  во всех случаях выпукло-вогнутые (т.е.  $(\partial^2 V_{H_2O} / X_{C_{60}(R)_n}^2)_{T,p}$  меняет знак с положительных (в разбавленных растворах) на отрицательные (в концентрированных растворах). Особенно сигмоидный ход заметен для растворов бис-аддукта  $C_{60}$  с оксипролином, очевидно из-за того, что именно в этой системе возможно исследование растворов максимальных концентраций.

Невозможно не обратить внимание на еще один момент. В очень разбавленных растворах наблюдается огромное уменьшение значений парциальных молярных функций  $V_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)}$  до значений  $\approx -6000$  см<sup>3</sup>/моль, при аналогичных расчетах для другой аминокислоты:  $V_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} \approx -5000$  см<sup>3</sup>/моль, для третьей аминокислоты:  $V_{C_{60}(C_3H_9NO_2)_2} \approx -5700$  см<sup>3</sup>/моль и т.д. Иными словами, парциальные молярные объемы бис-аддуктов в предельно разбавленных водных растворах, во-первых, отрицательны (что, в общем неудивительно) и, во-вторых, в 10–20 раз превосходят по модулю значения средних молярных объемов тех же бис-аддуктов в твердой фазе (что удивляет сильно). Это косвенно доказывает неожиданно сильное структурирующее действие нанокластеров даже при очень низких концентрациях последних:  $X_{C_{60}(R)_n} \approx 10^{-6} - 10^{-7}$  отн. ед.

*Объемные свойства водных растворов аддукта  $C_{60}$  с аргинином  $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$  в водных растворах в интервале температур 273–323 К*

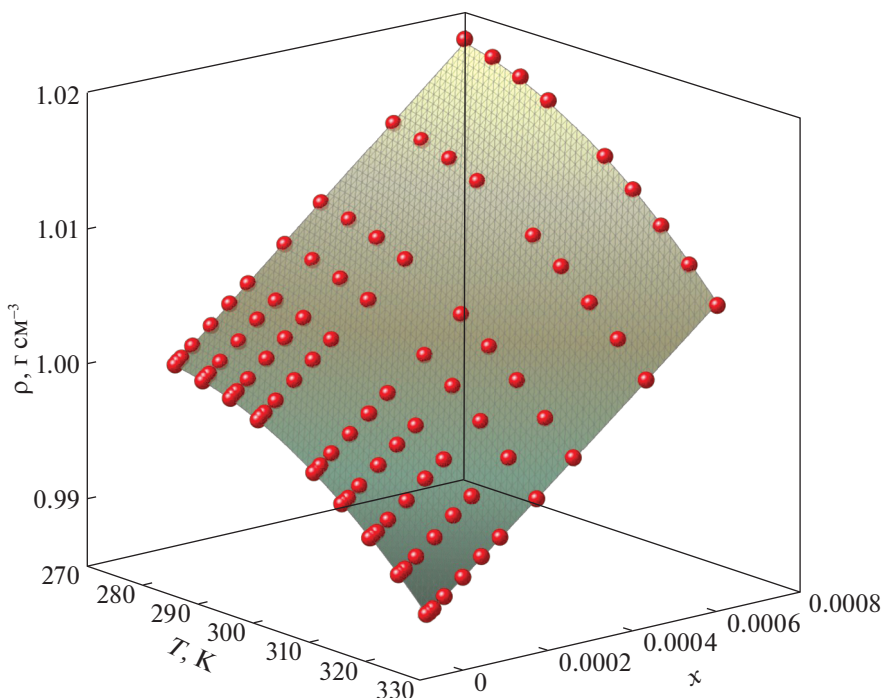
Вероятно, изучению объемных свойств в ряду аддуктов  $C_{60}(R)_n - H_2O$  и  $C_{70}(R)_n$  в политермических условиях посвящена единственная работа [33], в которой изучались концентрационные зависимости плотности, средние и парциальные молярные объемы в бинарной системе аддукт  $C_{60}$  с L-аргинином  $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8 - H_2O$  в интервале температур 273–323 К. В этом разделе для простоты обозначений аддукт  $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$  иногда будем обозначать просто  $C_{60}-Arg$ . Для примера на рис. 10 представлены трехмерные поверхности температурно-концентрационной зависимости плотности указанной системы (точки – экспериментальные данные [33]).

Авторами этой же работы [33] экспериментально определена температурно-концентрационная зависимость коэффициента термического расширения ( $\alpha_p$ ) в системе  $C_{60}-Arg$ :

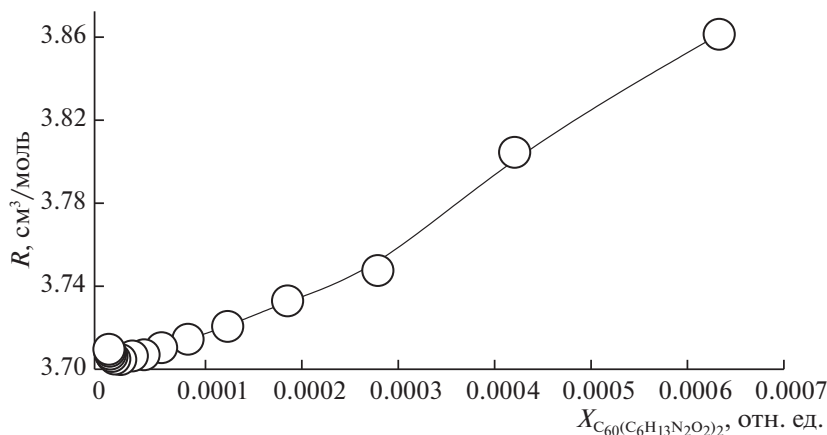
$$\alpha_p = -\left(\frac{1}{\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p.$$

*Рефракционные свойства водных растворов аддуктов в водных растворах  $C_{60}(R)_n - H_2O$  и  $C_{70}(R)_n - H_2O$  при 25°C*

Концентрационная зависимость показателя преломления ( $n_D^{25}(C_{бис-аддукта})$ ) водных растворов  $C_{60}(R)_n$  и  $C_{70}(R)_n$  при 25°C была получена с помощью рефрактометра фирмы Mettler Toledo. Точность термостатирования составила  $\Delta T = \pm 0.10$  К, точность определения  $\Delta n_D^{25} \pm 0.0001$  отн. ед. Как видно из полученных данных, отличие  $n_D^{25}$  от значений для чистого растворителя ( $H_2O(дист.)$ ) на-



**Рис. 10.** Температурно-концентрационная зависимость плотности бинарных водных растворов  $\rho$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) для бинарной системы  $\text{C}_{60}$ –Arg;  $x$  – мольная доля октааддукта  $\text{C}_{60}$ –Arg в растворе (отн. ед.).



**Рис. 11.** Концентрационные зависимости молярных рефракций бинарных водных растворов  $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2$ .

чинает проявляться только в сравнительно концентрированных растворах  $X_{\text{C}_{60}(\text{R})_n} = 2\text{--}4 \times 10^{-4}$  отн. ед.

Из данных по плотности и показателям преломления нами были рассчитаны концентрационные зависимости удельной и молярной рефракции растворов при  $25^\circ\text{C}$  ( $r$  и  $R$ , соответственно):

$$r = (n_{\text{D}}^{25^2} - 1/n_{\text{D}}^{25^2} + 2)l/\rho,$$

$$R = (n_{\text{D}}^{25^2} - 1/n_{\text{D}}^{25^2} + 2)\bar{M}/\rho,$$

где  $\rho$  – плотность,  $\bar{M}$  – средняя молекулярная масса раствора:

$$\bar{M} = M_{\text{H}_2\text{O}}X_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{C}_{60}(\text{R})_n}X_{\text{C}_{60}(\text{R})_n},$$

где  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -го компонента бинарных растворов.

Данные о рефракциях растворов представлены на рис. 11 на примере бинарных водных растворов  $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2$  (зависимость  $R(X_{\text{C}_{60}(\text{R})_n})$ ). Как видно из рисунка, все три зависимости  $R(X_{\text{C}_{60}(\text{R})_n})$  в нашем случае и для производных с другими аминокислотами – выпукло-вогнутые. Приближенные концентрации, отвечающие точкам перегиба

$X_{C_{60}(R)_n}(\partial^2 R/\partial X_{C_{60}(R)_n}^2 = 0)$ , отвечают сравнительно концентрированным растворам:

$$X_{C_{60}(R)_n}(\partial^2 R/\partial X_{C_{60}(R)_n}^2 = 0) = 3.5-6.0 \times 10^{-4} \text{ отн. ед.}$$

При этом расчет показывает, что концентрационные зависимости всех удельных рефракций, проходят через минимум при  $X_{C_{60}(R)_n} = 3.0-4.0 \times 10^{-4}$  отн. ед.

По правилам аддитивности авторами были рассчитаны удельные и молярные аддитивности бис-аддуктов:

$$R_{C_{60}(R)_n} = [R - R_{H_2O}X_{H_2O}]/X_{C_{60}(R)_n},$$

$$r_{C_{60}(R)_n} = [r - r_{H_2O}W_{H_2O}]/W_{C_{60}(R)_n},$$

где  $R_{H_2O}$  и  $r_{H_2O}$  – молярная и удельная рефракции  $H_2O$ ,  $X_{H_2O}$  и  $W_{H_2O}$  – мольная и массовые доли  $H_2O$  в растворе. При этом расчет имел смысл только для самых концентрированных растворов, в которых начинают изменяться определяемые значения функций  $n_D^{25}$ .

Авторами был также проведен расчет молярной и удельной рефракции бис-аддуктов  $r_{C_{60}(R)_n}$  и  $R_{C_{60}(R)_n}$ , соответственно, по правилу аддитивности из атомных рефракций (по Эйзенлору), например,

$$R_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2} = 72R_C + 27R_H + 4R_{N(NH_2)} + 2R_{O(O-H)} + 2R_{O(C=O)} + 2R_- = 223 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$r_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2} = 223/1012 = 0.220 \text{ см}^3/\text{г},$$

$$R_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} = 68R_C + 16R_H + 2R_{N(NH_2)} + 2R_{O(O-H)} + 4R_{O(C=O)} + 2R_- = 202 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$r_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} = 202 = 0.211 \text{ см}^3/\text{г},$$

$$R_{C_{60}(C_5H_9NO_2)_2} = 70R_C + 18R_H + 2R_{N(NH_2)} + 2R_{O(O-H)} + 2R_{O(C=O)} + 2R_- = 205 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$r_{C_{60}(C_5H_9NO_2)_2} = 204.642/950 = 0.215 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Аналогичная картина наблюдается и для аддуктов фуллерена  $C_{70}$  с аминокислотами.

Как видно, рассчитанные данные в целом вполне удовлетворительно согласуются с рассчитанными ранее из рефракций растворов. Любопытно, что рассчитанные удельные рефракции всех сложных полизамещенных бис-аддуктов фуллерена  $C_{60}$  оказываются весьма близки к рефракции растворителя ( $H_2O$  (дист.)):  $r_{60(R)_n} \approx 0.211-0.220 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $r_{H_2O} = 0.206 \text{ см}^3/\text{г}$ , что отмечалось нами и ранее для иных водорастворимых производных как фуллерена  $C_{60}$ , так и фуллерена  $C_{70}$  (см. [31, 37–42]).

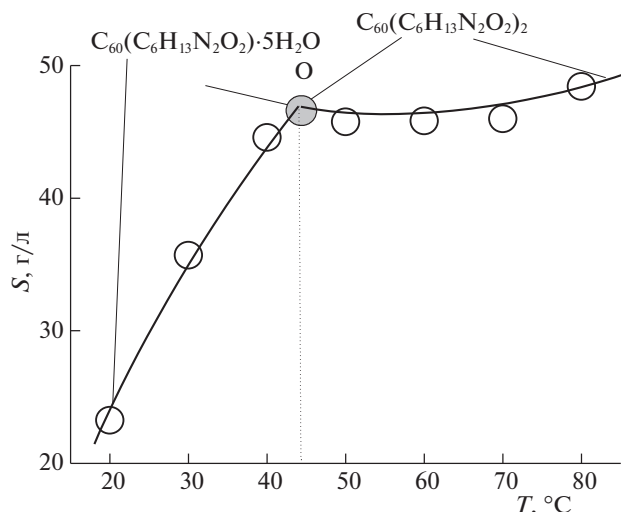


Рис. 12. Политермическая диаграмма растворимости в системе  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ .

### 3. ПОЛИТЕРМИЧЕСКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ: АДДУКТ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ И $C_{70}$ И АМИНОКИСЛОТ $C_{60}(R)_n-H_2O$ И $C_{70}(R)_n-H_2O$

Политермическая растворимость в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  в интервале температур 273–253 К изучалась неоднократно [5, 6, 16, 37, 43–46]. В этих работах растворимость изучалась методом изотермического насыщения в ампулах. Насыщение проводилось в водных шейкер-термостатах, точность термостатирования составила  $\Delta T = \pm 0.1$  К, частота встряхивания  $\nu \sim 2$  Гц, время насыщения  $t \sim 8$  ч, после цикла насыщения пробы отстаивались в течение 30 мин. Концентрации аддуктов определялись спектрофотометрически (по электронным спектрам в ближней ультрафиолетовой области при длине волны 330 нм) [45]. Точность определения составила  $\Delta C_{C_{60}(R)_n} = \pm 2.5-3.5$  отн. %. Для примера на рис. 12 представлена политермическая диаграмма растворимости в системе  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ .

Методом пикнометрии в тех же условиях изучена температурная зависимость плотности насыщенных водных растворов  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ . Использовались кварцевые пикнометры с рабочим объемом  $\nu \approx 10 \text{ см}^3$ , стандартизованные по чистому растворителю ( $H_2O$  (дист.)), точность термостатирования составила  $\Delta T = \pm 0.1$  К, точность определения  $\Delta \rho = \pm 0.0002-0.0005 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Политермы растворимости в изученных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  состоят из двух ветвей кристаллизации бис-аддуктов: низкотемпературных ветвей кристаллизации кристаллогидратов  $C_{60}(R)_n \cdot mH_2O$  и высокотемпературных ветвей кристаллизации безводных  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и

$C_{70}(R)_n$ . При этом ветви кристаллогидратов (продолженные в метастабильную область) лежат выше ветвей кристаллизации безводных бис-аддуктов для систем  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ , а для третьей системы  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$  ветвь кристаллогидрата  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и безводного  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$  располагаются практически на одной прямой. Политермы растворимости содержат по одной нонвариантной точке проходного типа (по терминологии работ [47–51]) – точка  $O$  на рис. 12, отвечающая насыщению сразу двумя твердыми фазами – кристаллогидратом и аддуктом. Все точки  $O$  отвечают близким температурам дегидратации  $T(O)_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2} = 44^\circ C$ ,  $T(O)_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} = 55^\circ C$ ,  $T(O)_{C_{60}(C_5H_9NO_3)_2} = 50^\circ C$ . Как видно из рисунка, растворимость всех бис-аддуктов весьма значительна и составляет от десятков до сотен г/аддукт. Растворимость на ветвях кристаллизации всех кристаллогидратов с ростом температуры монотонно возрастает:  $dS/dT > 0$ . Напротив, на ветвях кристаллизации безводных бис-аддуктов растворимость ведет себя по-разному: проходит через экстремум, монотонно убывает и монотонно возрастает. При этом, например, массовая концентрация  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$  при  $80^\circ C$  существенно превосходит массовую концентрацию растворителя –  $H_2O$ . Такая же сингулярность при смене равновесной твердой фазы проявляется на политермических зависимостях плотности насыщенных растворов  $\rho(T)$  в рассматриваемых системах: именно при тех же температурах  $T(O)$ . Абсолютно аналогичная картина наблюдается и в других бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ .

*Изотермическая растворимость в тройных системах: аддукт легкого фуллерена  $C_{60}$  и аминокислот  $C_{60}(R)_n$  – соль редкоземельного элемента  $LnCl_3-H_2O$  при  $25^\circ C$*

Следует отметить, что практически полное отсутствие в литературе экспериментальных данных по растворимости в тройных системах: аддукт легкого фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и аминокислот  $C_{60}(R)_n$  – соль редкоземельного элемента  $LnCl_3-H_2O$  и, вообще в тройных или более компонентных системах с участием одновременно  $C_{60}(R)_n$  ( $C_{70}(R)_n$ ) и любой неорганической соли. Единственная работа посвящена изучению диаграмм растворимости в тройных системах:  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8$  (окто-аддукт  $C_{60}$  и L-аргинина) –  $PrCl_3-H_2O$ ,  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-LuCl_3-H_2O$  при  $25^\circ C$  [52]. При этом, например, для других водорастворимых производных  $C_{60}$  (например, фуллеренола  $C_{60}(OH)_{24}$ ) таких диаграмм  $C_{60}(OH)_{24}-MeCl_n-H_2O$  изучено достаточно много (см., например, библиографию последнего об-

зора [53],  $Me = La, Gd, Y, Tb, Sm, UO_2, Cu, Na$ ). Рассмотрим подробнее одну из тройных диаграмм  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-LuCl_3-H_2O$  при  $25^\circ C$ .

Концентрацию  $LuCl_3$  определяли комплексометрическим титрованием трилоном-В [54–57]. Концентрацию  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8$  определяли с помощью абсорбционной электронной спектроскопии по оптической плотности при длине волны  $\lambda = 330$  нм. Диаграмма растворимости в тройной системе  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-LuCl_3-H_2O$  при  $25^\circ C$  оказывалась простой эвтоникой [47–52], состоящей из двух ветвей, соответствующих кристаллизации кристаллогидратов:  $LuCl_3 \cdot 7H_2O$  (очень короткая ветвь) и  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$ .

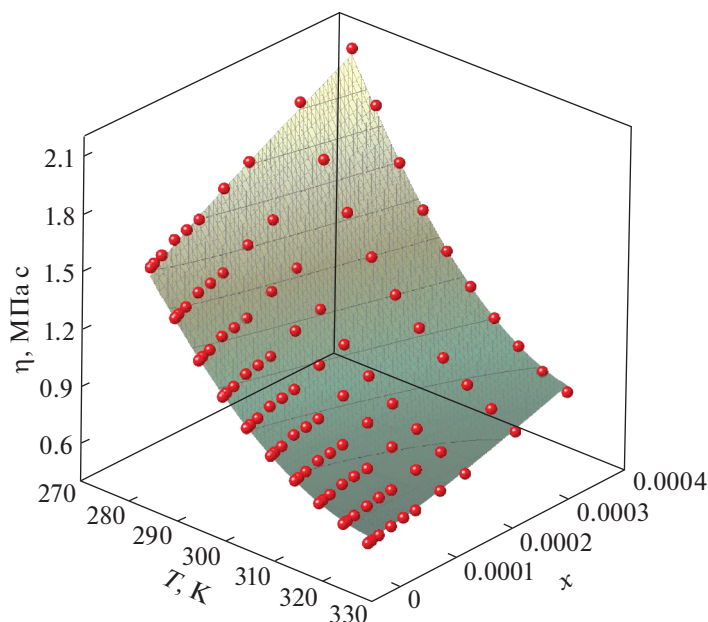
Для описания ветви кристаллизации  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$  в системе  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-LuCl_3-H_2O$  (неэлектролита в растворе электролита) естественно воспользоваться уравнением Сеченова [54, 55]:

$$\ln(m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}^0 / m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}) = Am_{LuCl_3},$$

где  $m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}^0$  и  $m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}$  – моляльная растворимость  $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$  в бинарной системе – воде и в тройной системе – водном растворе  $LuCl_3$ ,  $m_{LuCl_3}$  – концентрация  $LuCl_3$  в насыщенном растворе,  $A$  – константа уравнения Сеченова. Ни о какой прямолинейности графика в указанных координатах речи не идет, т.е. классическое уравнение Сеченова не работает. В [53] показано, что классическое уравнение Сеченова (модель SE-1 в терминологии [53]) легко выводится из вириального разложения избыточной энергии Гиббса раствора по молярным долям неэлектролита и ионов электролита при условии учета только бинарных взаимодействий молекул неэлектролита с одним из ионов электролита. Если учесть тройные взаимодействия молекул неэлектролита сразу с двумя ионами электролита, в уравнении Сеченова появляется квадратичный член по молярностям электролита (модель SEM-2), если с тремя ионами – кубичный член (модель SEM-3), наконец, при учете взаимодействия сразу с четверкой ионов – член четвертого порядка (модель SEM-4):

$$\ln(m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}^0 / m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}) = Am_{LuCl_3} + Bm_{LuCl_3}^2 + Cm_{LuCl_3}^3 + Dm_{LuCl_3}^4,$$

где  $A, B, C, D$  – параметры модели SEM-4. Последний вариант, в частности, соответствует взаимодействию молекулы неэлектролита со всеми ионами недиссоциированной молекулой  $LuCl_3$  [53].



**Рис. 13.** Температурно-концентрационная зависимость динамической вязкости водных растворов  $C_{60}$ –Arg,  $x$  – мол. доли  $C_{60}$ –Arg; точки – экспериментальные данные, поверхность – расчет в соответствии с уравнением:

$$\eta = A + \sqrt{x} \sum_{i=1}^3 b_i T^{i-1} + \sqrt{1-x} \sum_{i=4}^6 b_i T^{i-4}, \text{ где } A, B, C - \text{ варьируемые параметры аппроксимации.}$$

**4. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  
В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ АДДУКТ  
ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА  $C_{60}$   
И  $C_{70}$  И АМИНОКИСЛОТ  
 $C_{60}(R)_n-H_2O$  И  $C_{70}(R)_n-H_2O$**

*Динамическая вязкость в бинарных системах  
 $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$*

Динамическая вязкость в бинарных системах  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$  в изо- и политермических условиях изучалась неоднократно [5, 9, 33–35, 37, 56, 57], здесь R – аминокислотный остаток лизина, треонина, гидроксипролина, аргинина и др. В основном экспериментальные данные получены с помощью вискозиметра Гепплера, Viscoball, Fungilab (метод падающего инертного шара). Типичные исследования динамической вязкости для водных растворов  $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$  – краткое обозначение  $C_{60}$ –Arg [33]. Концентрационные зависимости динамической вязкости  $\eta(C)$  водных растворов  $C_{60}$ –Arg представлены на рис. 13. Исследования производились в интервале температур 278–323 К, и концентраций ( $x = 0-0.0004$  мол. доли  $C_{60}$ –Arg). Видно, что увеличение концентрации  $C_{60}$ –Arg приводит к росту вязкости. Максимальное увеличение вязкости на 22% (по сравнению с водой) наблюдается при  $T = 283.15$  К для раствора  $C_{60}$ –Arg ( $C = 40$  г  $дм^{-3}$ ).

Термодинамические параметры вязкого течения определялись по уравнению Эйринга:

$$\eta = \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_p,$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость,  $V$  – молярный объем (расчет – см. выше),  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – число Авогадро. Термодинамические характеристики (изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) вязкого течения ( $v-f$ ) рассчитывались в соответствии с уравнениями:

$$\Delta G^{v-f} = RT \ln \frac{\eta V}{hN_A};$$

$$\Delta H^{v-f} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \frac{\eta V}{hN_A} \right);$$

$$\Delta S^{v-f} = -\frac{\Delta G^* - \Delta H^*}{T}.$$

Полученные значения энтальпий ( $\Delta H^{v-f}$ ) и энтропий ( $\Delta S^{v-f}$ ) вязкого течения стабильны во всем диапазоне концентраций. Положительные значения  $\Delta H^{v-f}$  указывают на специфические взаимодействия между  $C_{60}$ –Arg и молекулами воды, в свою очередь отрицательные значения  $\Delta S^{v-f}$  показывают молекулярное упорядочение раствора, вызванное образованием активированного комплекса. Были также рассчитаны значения энергии активации вязкого течения ( $E_a$ ) и

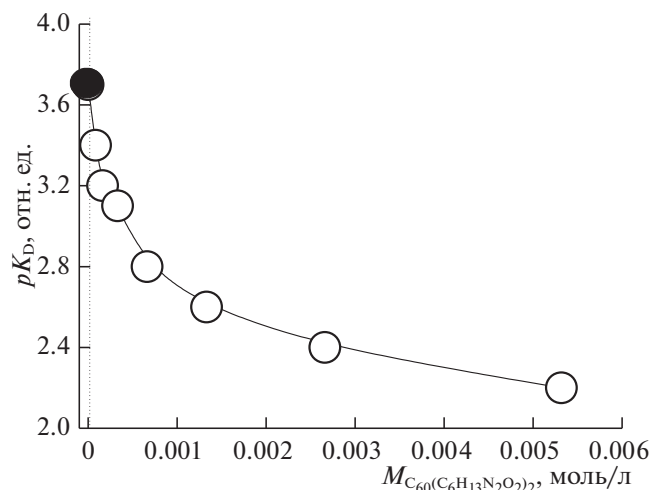


Рис. 14. Зависимость  $pK_D = -\lg K_D$  от молярности раствора  $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2-H_2O$ .

предэкспоненты в аррениусовской зависимости ( $A_S$ ) по уравнению:

$$\ln \eta = \ln A_S + \frac{E_a}{R T}.$$

Кроме того, были определены температуры активации вязкого течения ( $T_A$ ) в соответствии с уравнением:

$$T_A = \frac{-E_a}{R \ln A_S}.$$

Температурный множитель вязкости Вант-Гоффа ( $\gamma_n$ ) для водных растворов  $C_{60}-Arg$  рассчитывались в соответствии с уравнением:

$$\gamma_n^{\Delta T/10} = \frac{\eta_{T-\Delta T}}{\eta_T} = \frac{\eta_{T-10}}{\eta_T} = 1.22 \pm 0.03.$$

Экспериментальные данные по динамической вязкости соответствуют постоянству значений  $\gamma_n$  с достаточно высокой точностью. Аналогичные результаты были получены и для других бинарных систем  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ .

#### Диффузия в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$

Нами в литературе не обнаружено никаких экспериментальных данных об изучении диффузии в бинарных водных растворах с аминокислотными аддуктами  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ . Более того, такие данные практически отсутствуют и для любых других водорастворимых производных легких фуллеренов —  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Вероятно, единственным исключением является работа [58], в которой определялись коэффициенты диффузии *трис*-малонатов фуллерена  $C_{60}$

( $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ ) в водных растворах и определялась энергия активации диффузии.

#### Электропроводность в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$

Следует отметить крайнюю ограниченность данных по изучению явлений электропереноса, а именно, электропроводности в системах с аддуктами аминокислот:  $C_{60}(R)_n-H_2O$  и  $C_{70}(R)_n-H_2O$ . Исключение составляют только две работы, посвященные изучению бинарных водных растворов с L-лизинном и аргинином [59, 60]. На системе с *бис*-аддуктом  $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$  при 25°C, как на типичном примере, остановимся подробнее. Измерение удельной электропроводности ( $\chi$ , См  $cm^{-1}$ ) проводилось для растворов различных концентраций  $C = 0.0031-2.69$  г/дм<sup>3</sup> на высокоточном измерителе иммитанса RLC-метр Rohde & Schwarz HM8118. Исследуемый раствор помещался между двумя параллельными платиновыми электродами площадью  $S \sim 1$  см<sup>2</sup>, расположенными на расстоянии  $l \sim 1$  см:

$$\chi = 1/\rho, \quad \lambda = 1000\chi/M,$$

здесь  $\rho$  — удельное сопротивление раствора (Ом см),  $\lambda$  — эквивалентная электропроводность раствора (См см<sup>2</sup>/экв),  $M$  — молярность раствора  $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$ .

Экстраполяция на предельное значение  $\lambda_0$ :

$$\lambda_0 = \lim_{M \rightarrow 0} \lambda \approx 2503 \pm 5 \text{ (См см}^2\text{)/экв}$$

проведена согласно закону Кольрауша:

$$\lambda = \lambda(\sqrt{M}) = \lambda_0 - A\sqrt{M}.$$

Далее авторами были рассчитаны концентрационные зависимости кажущейся степени диссоциации  $\alpha(M)$  и концентрационной константы диссоциации  $K_D(M)$ , согласно закону разбавления Оствальда:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \quad K_D = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha}, \quad pK_D = -\lg K_D.$$

На рис. 14 представлена концентрационная зависимость  $pK_D(M)$  с экстраполяцией на термодинамическую константу диссоциации:

$$pK^{\text{therm}} = \lim_{M \rightarrow 0} pK_D \approx 3.7 \pm 0.1 \text{ отн. ед.}$$

Согласно данным [61], константа диссоциации L-лизина (естественно по 1-й ступени):

$$K_D(\text{L-lysine}) \approx 6.31 \times 10^{-3};$$

$$pK^{\text{therm}}(\text{L-lysine}) \approx 2.2 \text{ отн. ед.}$$

Иными словами, фуллереновый кор  $C_{60}$  стабилизирует недиссоциированные лизиновые остатки



$C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$  и препятствует диссоциации последних.

Таким образом, в настоящем обзоре рассмотрены некоторые физико-химические свойства (избыточные функции, криометрические объемные и рефракционные свойства, ассоциация и диссоциация, изотермическое расширение, транспортные свойства: вязкое течение, диффузия, электропроводность, электрокинетические потенциалы, растворимость в воде и растворах электролитов) в водных растворах аддуктов легких фуллеренов и аминокислот.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 20-13-50017 Экспансия).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kurilenko A.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 4. P. 698. <https://doi.org/10.31857/S0044453720040172>
2. *Charykov N.A., Semenov K.N., Keskinov V.A. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020. V. 11 (2). P. 205. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-2-000-000>
3. *Sharoyko V.V., Ageev S.V., Meshcheriakov A.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 311. P. 113360. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113360>
4. *Pochkaeva E.I., Podolsky N.E., Zakusilo D.N. et al.* // Progress in Solid State Chemistry. 2020. V. 57. P. 100255. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2019>
5. *Serebryakov E.B., Zakusilo D.N., Semenov K.N. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 279. P. 687. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.013>
6. *Semenov K.N., Kurilenko A.V., Charykov N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 7. P. 1258. <https://doi.org/10.1134/S0036024419070240>
7. *Safyannikov N.M., Charykov N.A., Garamova P.V. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-1-46-48>
8. *Charykov N.A., Semenov K.N., López E.R. et al.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 256. P. 305. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.177>
9. *Serebryakov E.B., Semenov K.N., Stepanyuk I.V. et al.* // Ibid. 2018. V. 256. P. 507. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.057>
10. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al.* // Ibid. 2017. V. 225. P. 767.
11. *Semenov K.N., Meshcheriakov A.A., Charykov N.A. et al.* // RSC Advances. 2017. № 7. P. 15189.
12. *Charykov N.A., Semenov K.N., Keskinov V.V. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. № 3, P. 397.
13. *Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al.* // Progress in Solid State Chemistry. 2016. V. 44 (2). P. 59.
14. *Matuzenko M.Yu., Tyurin D.P., Manyakina O. S. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. V. 6. № 4. P. 704.
15. *Matuzenko M.Yu., Shestopalova A.A., Semenov K.N. et al.* // Ibid. 2015, V. 6. № 5. P. 715.
16. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 13.
17. *Ruoff R.S., Tse D., Malhorta R. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379.
18. *Semenov K.N., Letenko D.G., Nikitin V.A. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 1. P. 44.
19. *Летенко Д.Г., Чарыков Н.А., Семёнов К.Н.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 12. С. 1948.
20. *Shestopalova A.A., Semenov K.N., Charykov N.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 211. P. 301.
21. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 268.
22. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 18. P. 5701.
23. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А., Румянцев А.В.* // Докл. АН. 1983. Т. 273. № 2. С. 393.
24. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003.
25. *Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. № 4. С. 410.
26. *Литвак А.М., Чарыков Н.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2331.
27. *Баранов А.Н., Гусейнов А.А., Литвак А.М. и др.* // Письма в Журн. техн. физики. 1990. Т. 16. № 5. С. 33.
28. *Stringfellow G.B.* Elrctron J. // Mat. 1981. V. 10. № 5. P. 919.
29. *Stringfellow G.B.* // J. Cryst. Growth. 1982. V. 58. P. 194.
30. *Литвак А.М., Чарыков Н.А.* // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 12. С. 3059.
31. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 230.
32. *Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V. et al.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 202. P. 1.
33. *Pochkaeva E. I., Meshcheriakov A.A. et al.* // Ibid. 2020. V. 297. P. 111915. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111915>
34. *Andrey Petrov, Lubov Vasina, Dr Olga Nikolaeva et al.* // Ibid. 2019. V. 279. P. 1767.
35. *Ageev S.V., Iurev G.O., Podolsky N.E. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. P. 111256. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111256>
36. *Семенов К.Н., Иванова Н.М., Чарыков Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 318.
37. *Kalacheva S.S., Charykov N.A., Semenov K.N.* Fiziko-himicheskie svojstva fullerena S60 i aminokisloty lizina: LAP Lambert Academic Publishing, 2017. ISBN 3330016795, 9783330016798. 116 P.
38. *Semenov K.N., Charykov N.A., Meshcheriakov A.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 242. P. 940. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.098>
39. *Manyakina O.S., Semenov K.N., Charykov N.A. et al.* // Ibid. 2015. V. 211. P. 487.

40. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. et al.* // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2014. V. 5. № 3. P. 427.
41. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 6. № 2. P. 294.
42. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. et al.* // *Ibid.* 2014. V. 5. № 3. P. 427.
43. *Semenov K.N., Charykov N.A.* Chapter in *Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications. Phase Equilibria in Fullerene – Containing Systems*. Editor R.F. Verner, C. Benvegny. Nova Sciences Publishers, Inc., 2011. P. 1–91.
44. *Semenov K.N., Charykov N.A.* Chapter in *Handbook on Grapes. Solubility of Light Fullerenes and Fullerenol in Biocompatible with Human Beings Solvents*. Editor R. P. Murphy et al. Nova Sciences Publishers, Inc., 2011. P. 1–48.
45. Семенов К.Н., Куриленко А.В., Чарыков Н.А. и др. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1015.
46. *Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 1. P. 38.
47. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // *Журн. физ. химии*. 1998. Т. 72. № 10. С. 1746.
48. Румянцев А.В., Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. // *Там же*. 1998. Т. 72. № 10. С. 1746.
49. *Charykov N.A., Charykova M.V., Semenov K.N. et al.* // *Processes*. 2019. V. 7. № 3. P. 148. <https://doi.org/10.3390/pr7030148>
50. *Charykov N.A., Charykova M.V., Semenov K.N. et al.* // *Изв. СПбГТИ(ТУ)* 2019. № 50 (76). С. 16.
51. *Charykov N.A., Charykova M.V., Semenov K.N. et al.* // *Там же*. 2019. № 51 (77). С. 3.
52. *Glushnev G.A., Ayat Kanbar, Fedchenko M.G. et al.* // *Там же*. 2020. № 53 (79). С. 3. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2020-53-79-3-8>
53. *Charykov N.A., Keskinov V.A., Tsvetkov K.A. et al.* // *Processes*. 2021. V. 9. P. 349.
54. *Ivan Michailowitsch Setschenov* // *Z. Phys. Chem.* 1891. V. 8. S. 651.
55. Яковкин А.Я. // *Ученые зап. Моск. ун-та. Отд. естест.-истор.* 1896. Вып. 12. С. 179.
56. *Podolsky N.E., Marcos M.A., Cabaleiro D. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 278. P. 342. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.148>
57. *Anufrikov Y.A., Semenov K.N., Charykov N.A. et al.* // *Изв. СПбГТИ(ТУ)*. 2017. № 39. С. 1.
58. *Semenov K.N., Charykov N.A., Manyakina O.S. et al.* // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2015. V. 6. № 3. P. 435.
59. *Semenov K.N., Charykov N.A., Iurev G.O. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 225. P. 767.
60. *Semenov K.N., Charykov N.A., Ivanova K.A. et al.* ACNS'2015 12th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia. June 29–July 3, 2015. P. 6–18. P. 238.
61. Якубке Х.-Д., Эшкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. Гл. 3.5. Физико-химические свойства. М.: Мир, 1985. С. 356.