

УДК 544.77.05+546.26+544.353.3

РАСТВОРЫ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀: КОЛЛОИДНЫЙ АСПЕКТ**Н.О. Мчедлов-Петросян***Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы 4, Харьков 61077, Украина, mchedlov@univer.kharkov.ua*

Обзор посвящен растворам фуллерена C₆₀. Фуллерены склонны к образованию агрегатов не только в воде, но и в "плохих" и даже "хороших" органических растворителях. Поскольку имеются основания отдельную молекулу C₆₀ рассматривать уже как коллоидную (или субколлоидную) частицу, предполагается, что практически любым растворам фуллеренов (а не только водным) в той или иной мере присущи коллоидные свойства. Рассмотрены способы получения и свойства водорастворимых форм фуллеренов, главным образом – наноразмерных дисперсий немодифицированного фуллерена C₆₀. На гидрозолях C₆₀ удастся наблюдать все классические коллоидно-химические эффекты, типичные для лиофобных дисперсий. Обсуждены природа отрицательного заряда частиц и причины агрегативной устойчивости дисперсий.

ВВЕДЕНИЕ

Своеобразие строения молекул фуллеренов, в том числе наиболее изученного бакминстерфуллерена C₆₀ (рис. 1), обусловило их уникальные физические и химические свойства, в частности, высокую электроноакцепторность. Эти вещества теперь относятся к числу наиболее интенсивно исследуемых и находят необычайно широкое и разнообразное применение: от новейших нанотехнологий до косметики. Очень много работ посвящено применению фуллеренов, прежде всего C₆₀, в биохимии и медицине, поскольку они являются эффективными антиоксидантами. При этом до сих пор остается дискуссионным вопрос о токсичности этих соединений.

Для проведения биохимических и медицинских исследований необходимо располагать стабильными водными растворами фуллеренов. К настоящему времени известны различные приемы, позволяющие получить такие растворы; несмотря на определенные индивидуальные особенности, все они оказались коллоидными. Поэтому знание коллоидно-химических свойств данных систем необходимо для прогнозирования их влияния на человеческий организм и окружающую среду.

Уместно напомнить, что параллельно с развитием нанотехнологий приобретает все большее значение вопрос об экобезопасности соответствующей продукции [1]. Поскольку многотоннажное производство фуллерена C₆₀

[1, 2] и других нанокристаллических материалов ставит их, по данным на 2007 год, на второе место после нанодисперсного серебра [3], важность обсуждаемых вопросов очевидна. Не случайно значительная часть исследований свойств водных дисперсий фуллеренов за период 2003–2009 опубликована в журнале Environmental Science and Technology.

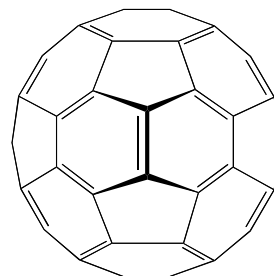


Рис. 1. Молекула C₆₀: ван-дер-ваальсовский диаметр с учетом π -электронного облака: 1.00 нм, сродство к электрону в газовой фазе 256 кДж·моль⁻¹, поляризуемость $83 \times 10^{-30} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Вообще говоря, растворы фуллеренов в любых растворителях можно рассматривать как коллоидные объекты: размер молекулы C₆₀ отвечает нижней границе "истинно коллоидной" степени дисперсности, и она может рассматриваться как частица дисперсной фазы. Кроме того, известна тенденция фуллеренов к образованию агрегатов в растворителях различной природы; размеры агрегатов достигают сотен нанометров.

Литература о свойствах и применении растворов фуллеренов необычайно обширна, и дать здесь исчерпывающий обзор даже водных систем не представляется возможным. Цель статьи: рассмотреть наиболее характерные свойства растворов фуллеренов и суммировать коллоидно-химические свойства водных дисперсий C_{60} .

Вначале рассмотрим данные о фуллеренах в органических растворителях. Здесь ярко проявляется своеобразие данной аллотропной модификации углерода, в частности, склонность к агрегации. Многие способы приготовления гидрозолей фуллеренов основаны на переносе этих молекул из органических растворителей, и наличие агрегатов в органической фазе может влиять на режим образования дисперсий в воде [4]. Даже когда речь идет о приемах непосредственного перевода C_{60} из твердой фазы в воду, в том числе описанных в новейших работах [5, 6], не следует забывать о том, что коммерчески доступные препараты получают обычно экстракцией толуолом из сажи, с последующим удалением растворителя. Очень вероятно, что биография твердых препаратов [7–10] может оказывать влияние на характер продуктов их диспергирования в воде [2, 5, 6, 11].

ФУЛЛЕРЕНЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Уже первые исследования показали, что фуллерены плохо растворяются в любых растворителях [12–14]. Даже в лучших случаях, например, в 1-фенилнафталине, растворимость C_{60} достигает лишь 0,07 М (1 М = 1 моль·л⁻¹). В табл.1 дана растворимость C_{60} (в М) в некоторых растворителях при комнатной температуре:

Таблица 1. Растворимость C_{60} в некоторых растворителях

Растворитель	Растворимость, М
<i>n</i> -гексан	6×10^{-5}
CCl_4	4×10^{-4}
бензол	0.002
толуол	0.004
CS_2	0.01
тетралин	0.02
1,2-дихлорбензол, 1-метилнафталин	0.04–0.05

В полярных растворителях растворимость крайне незначительна, например, в ацетоне: $\approx 1 \times 10^{-6}$ М. В дальнейшем были получены значения растворимости для более чем ста чистых [15–17] и смешанных [18, 19] растворителей.

Оптические свойства растворов фуллеренов. Электронные спектры C_{60} в *n*-гексане, трихлорметане и 1,2-дихлорэтане характеризуются максимумом при 334 нм и значением коэффициента молярного поглощения $(52 \pm 5) \times 10^3$ М⁻¹·см⁻¹; в циклогексане, бензоле и толуоле соответствующие значения составляют $(65 \pm 5) \times 10^3$ М⁻¹·см⁻¹ [20]. Имеется детальный анализ спектров C_{60} в различных растворителях [21].

В 1994 году по данным светорассеяния было обнаружено, что в бензоле молекулы C_{60} существуют в виде сольватов $C_{60} \cdot 4C_6H_6$ и медленно образуют фрактальные агрегаты ($D_f = 2.1$), содержащие до ста молекул фуллерена и легко разрушающиеся встряхиванием [22]. Фракталы C_{60} возникают и в толуоле [23].

Еще ранее было показано, что электронные спектры поглощения фуллерена C_{70} в толуоле резко изменяются в присутствии значительных (свыше 60 объемных процентов) количеств ацетонитрила вследствие образования кластеров из молекул C_{70} [24]. Результаты подтверждены данными по спектрам флуоресценции, а измерения рассеяния света показали, что размер агрегатов составляет от 6 до 10^3 нм [25]. Агрегация C_{70} наблюдалась также в ксилоле и четыреххлористом углероде при добавлении ацетонитрила [26]. Частицы размерами 200–240 нм обнаружены в органических растворителях при помощи измерений флуоресценции и светорассеяния; фрактальная размерность: $D_f = 2.9$ (C_{60}) и 2.1 (C_{70}) [27]. Агрегация C_{60} в бензоле найдена необратимой и протекающей по радикальному механизму, обусловленному вероятным диспропорционированием ($2 C_{60} \rightleftharpoons C_{60}^{\bullet-} + C_{60}^{\bullet+}$) [27].

Использование капельной модели образования фрактальных кластеров позволило объяснить как зависимости коэффициента диффузии и оптических свойств C_{60} от концентрации, так и экстремальный характер температурной зависимости растворимости C_{60} [28]. Малоугловое рассеяние нейтронов (МРН) показало наличие кластеров C_{60} в се-

роуглероде, причем крупные (≈ 10 нм) частицы образуются при использовании неравновесных методов приготовления растворов. Обнаружены также малые кластеры, а изменение во времени концентрации насыщенного раствора вызвано седиментацией кластеров размерами > 100 нм [29, 30].

Между тем, измерения давления пара растворителя для растворов C₆₀ в толуоле при 47 °С и хлорбензоле при 70 °С [31] не подтверждают образования столь крупных частиц, какие были обнаружены оптическими методами при комнатной температуре.

Термодинамика растворения и сольватации фуллеренов. Были выявлены свойства растворителей, способствующие растворению C₆₀: большой молярный объем и показатель преломления, относительная диэлектрическая проницаемость около 4, значение параметра Гильдебранда $\approx 10 \text{ кал}^{1/2} \cdot \text{см}^{-3/2}$ и умеренная нуклеофильность [12]. Сильно взаимодействуют с фуллеренами электронодонорные растворители (*n*-бутиламин, *N,N*-диэтиланилин, пиридин). Получены разнообразные уравнения, связывающие растворимость C₆₀ с рефракцией, дипольным моментом и молярным объемом растворителя, с параметрами Райхардта и Камле–Тафта [15, 17]. Но использование этих уравнений для предсказания растворимости в воде приводит к завышенным оценкам: $(0.6-6) \times 10^{-6}$ М.

Образование твердых сольватов C₆₀ и C₇₀ в системах с ароматическими растворителями надежно доказано [8]. Для C₆₀ в равновесии с бензолом состав кристаллосольватов соответствует 1 : (3.8 ± 0.2), что согласуется с данными для растворов, полученными на основании измерения светорассеяния [22]. Рентгеноструктурные исследования показали, что C₆₀ в контакте с бензолом дает в твердой фазе сольваты вплоть до C₆₀·4C₆H₆ [7].

Необходимо подчеркнуть, что интерпретация данных по растворимости [15–19] обычно проводится без обсуждения проблемы агрегации в жидкой фазе, отмечаемой в других сериях исследований [22, 23, 27–30]. Противоречивость такого подхода отмечалась еще в 1998 году в обзоре Бека [14]. Мы упомянули лишь некоторые типичные публикации; работ, посвященных растворимости, сольватации и агрегации фуллеренов в органических растворителях, имеется гораздо больше.

Органополи фуллеренов. В 2001 году появилось сообщение о простом способе получения устойчивых в течение многих месяцев коллоидных растворов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в полярных растворителях [32]. Малый объем толуольного раствора фуллерена вводится в ацетонитрил, ацетон или этанол. Размер частиц (как и степень полидисперсности) зависит от начальной концентрации и способа сливания растворов и по данным о динамическом рассеянии света (ДРС) составляет 150–490 нм. Частицы заряжены отрицательно: в ацетонитриле значения электрокинетического потенциала составляют от $\zeta = -32$ до -38 мВ. Согласно данным электронной микроскопии высокого разрешения, дисперсная фаза образуется путем кристаллизации.

Впоследствии более концентрированные дисперсии фуллерена C₆₀ были получены введением в спирты, ацетон и ацетонитрил образцов фуллерена, предварительно растертых в агатовой ступке [33]; этот подход, основанный на разрушении слабых связей между первичными агрегатами в твердом теле, будет подробнее рассмотрен ниже в связи с получением гидрозолей C₆₀.

Описаны также получение и свойства коллоидного раствора C₆₀ в метаноле [34].

Интересно, что в бензонитриле, где растворимость C₆₀ составляет 6×10^{-4} М, явление агрегации с образованием коллоидных частиц размером около 250 нм, наблюдающееся при концентрациях свыше 1×10^{-4} М, рассматривается как результат обратимого процесса $nC_{60} \rightleftharpoons (C_{60})_n$ [35]. Данный растворитель, будучи ароматическим, в то же время является полярным ($\epsilon_r = 25.2$) и может считаться альтернативой смесям толуола либо бензола с ацетонитрилом.

Предложен количественный учет агрегации и осаждения крупных кластеров в ходе растворения C₆₀ в сероуглероде, с использованием модели нуклеации [29, 30, 36].

В целом состояние фуллеренов в растворах можно представить следующим образом.

1. Учитывая, что молекула C₆₀ сама по себе уже имеет размер коллоидной (субколлоидной) частицы ($d = 1$ нм), образование кластеров в "хороших" растворителях, таких как бензол, толуол, сероуглерод или тетралин [22, 23, 27, 28] можно рассматривать как потерю агрегативной устойчивости концентриро-

ваным (частич. конц. порядка 10^{23} – 10^{25} м⁻³) коллоидным раствором. Самопроизвольность протекания агрегации даже в отсутствие полярных растворителей свидетельствует о сильном дисперсионном взаимодействии фуллерен-фуллерен. В этом смысле фуллерены действительно представляют собой уникальный пример "кластерного вещества" [28]. Но эти же соображения позволяют усомниться в существовании "истинной", термодинамической растворимости C_{60} и тем более других фуллеренов. Кластеры (агрегаты) многократно идентифицированы методами светорассеяния, МРН и по скорости диффузии. Наличие прочных сольватов (например, $C_{60} \cdot 4C_6H_6$) позволяет предположить, что возможна агрегация через прослойки растворителя, мало влияющая на электронные спектры поглощения и (возможно) на давление пара растворителя. Вероятно, в этих кластерах не происходит непосредственного контакта молекул фуллеренов, которые остаются сольватированными "хорошими" растворителями.

2. При добавлении к растворам фуллеренов в "хорошем" растворителе (например, в толуоле или бензоле) "плохих" растворителей (например, ацетонитрила) движущей силой агрегации становится нехватка сольватирующего растворителя; взаимодействие молекул фуллерена становится сильнее и проявляется даже в электронных спектрах поглощения. Агрегация идет уже путем непосредственного контакта, вызывая образование и рост зародышей твердой фазы.

3. Наконец, если доля "хорошего" растворителя в смеси уже мала, то образуются крупные частицы. При почти полном отсутствии "хорошего" растворителя образуются золи либо суспензии, агрегативная устойчивость которых обеспечивается наличием на поверхности раздела фуллерен/полярный растворитель двойного электрического слоя, возникновение которого согласуется с правилом Коэна [37, 38].

О СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

Для биохимических, медико-биологических (включая токсикологические) и экологических исследований особый интерес представляют водные растворы фуллеренов.

Поскольку молекулярная растворимость фуллеренов в воде ничтожна, уже давно предпринимались попытки ввести их в воду другими путями [6, 39, 40]. Рассмотрим некоторые из используемых для этого приемов.

1. Солюбилизация фуллеренов. Уже в 1993–1994 годах было сообщено о включении молекул C_{60} в мицеллы Тритона X-100 и в везикулы различного зарядного типа, что позволяет перевести фуллерен в водную среду [20, 41].

Как известно, существует различие между солюбилизацией плохо растворимого в воде вещества (встраивающегося в виде одной или нескольких молекул в мицеллы ПАВ) и диспергированием (либо стабилизацией уже имеющейся дисперсной системы, либо пептизацией после наступления коагуляции). Но в рассматриваемых работах это различие не всегда можно уловить. Если в работе Дегучи [42] речь идет об использовании неионного ПАВ Твина 80 для стабилизации водной суспензии C_{60} , то в случае смешения сухого порошка фуллерена с водным раствором Твина 80 [43] возможна как солюбилизация, так и диспергирование.

Недавно был предложен гибридный метод – толуольный раствор C_{60} приводится в контакт с неионным ПАВ Тритоном X-100 [40]. В результате, после испарения толуола и добавления воды, образуется сложная коллоидная система с частицами главным образом от 10 до 100 нм; здесь могут быть как мицеллы ПАВ, содержащие молекулы C_{60} , так и коллоидные частицы фуллерена, стабилизированные ПАВ [40]. При этом полосы поглощения C_{60} в электронном спектре уширены, что типично для крупных агрегатов.

В бислоях дипальмитоилфосфатидилхолина фуллерен C_{60} существует как в молекулярном виде, так и в виде малых аморфных агрегатов ($2,3 \pm 0,4$ нм) [44]. Использование ПАВ позволяет наблюдать образование анион-радикалов в реакциях солюбилизированных фуллеренов с радикалами $(CH_3)_2C^{\bullet}OH$ и гидратированными электронами [45]. Взаимодействие C_{60} с этиламино исследовано в микроэмульсии бензола в воде, стабилизированной додецилсульфатом натрия и амилловым спиртом [46].

2. Связывание фуллеренов в комплексы с водорастворимыми полимерами или олигомерами. Эффективными солюбилиза-

торами оказались полиэтиленгликоль [47] и поливинилпирролидон [39, 48–50]. Предложен удобный способ получения водорастворимого фуллерена при помощи углеводов. Суспендирование сахарозы либо декстрана в растворе C₆₀ в четыреххлористом углероде, с последующим испарением органического растворителя, растиранием в агатовой ступке, сушкой при 40 °С, добавлением воды, перемешиванием и центрифугированием позволило получить водные растворы комплексов фуллерен–углевод с концентрациями C₆₀ до 1,3×10⁻⁴ М [51].

3. Связывание фуллеренов с молекулами-рецепторами. Описано растворение молекулы C₆₀ в воде за счет связывания с γ -циклодекстрином [52] и каликсаренами [53].

4. Химическое модифицирование фуллеренов. Этот метод выглядит наиболее кардинальной попыткой изменить поведение фуллеренов по отношению к воде. И действительно, фуллеролы (продукты присоединения групп ОН к молекулам фуллеренов) хорошо растворимы в воде [54, 55]. Введение ионных групп тем более обеспечивает водорастворимость, например, в случае соединений [C₆₀O₇₋₉(ОН)₁₂₋₁₅]⁽²⁻³⁾⁻ Na_{2,3}⁺ [54], {C₆₀C(COO⁻)₂}_n и {C₆₀(C₄H₁₀N⁺)_n} [56].

Но поскольку и модифицированные фуллерены образуют в воде кластеры, то для получения изолированных молекул все равно применялись ПАВ в качестве солюбилизаторов [57]. Агрегация метанофуллерена в водных растворах обнаружена и в другой работе, в которой показана возможность введения этого производного в стекла при помощи золь-гель технологии [58]. Описаны и другие продукты присоединения к фуллерену, например, соединение C₆₀[(CH₂)₄SO₃Na]₆, также агрегирующее в воде [59].

Существенно, что фуллеролы C₆₀(ОН)₁₈ и C₆₀(ОН)₂₄ также переходят в водный раствор в виде коллоидных частиц [54, 55, 60, 61]; размер частиц C₆₀(ОН)₁₈ равен 120 нм [61].

Другой подход заключается в ковалентном присоединении к молекуле фуллерена двух циклодекстриновых полостей, способных экранировать гидрофобный углеродный икосаэдр от взаимодействия с водой [62]. Описано присоединение аминокислот и дипептидов к молекуле C₆₀ [63]. При этом ассоциаты модифицированного фуллерена C₆₀

в растворах достигают размеров порядка тысячи нанометров.

Предложены и другие способы ковалентной привязки молекулы C₆₀ к водорастворимым полимерам [64].

5. Получение водных растворов немодифицированных фуллеренов. Химически модифицированные фуллерены не всегда достаточно устойчивы во времени. Кроме того, с точки зрения воздействия на окружающую среду и человеческий организм важно знать поведение фуллеренов, находящихся в воде без стабилизаторов и солюбилизаторов.

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В ВОДЕ БЕЗ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Известные на сегодня способы получения водных дисперсий C₆₀ можно разделить на четыре основные группы. Перечислим их в хронологическом порядке.

1. Физическая конденсация – замена растворителя. В 1994 году Скривенс и др. [65] описали получение водной дисперсии последовательным разбавлением бензольного раствора тетрагидрофураном, ацетоном и, наконец, водой.

В 2001 году гидрозоли C₆₀ и C₇₀ были получены добавлением воды к насыщенным тетрагидрофурановым (ТГФ) растворам фуллеренов; органический растворитель вытеснялся пропусканием азота и испарением [66]. Прием приобрел в дальнейшем большую популярность [2, 4, 50, 54, 60, 61, 67–69], а полученные дисперсии стали обозначать *thf/nC₆₀*. Такого рода символы укоренились. Мы также им следуем, чтобы не создавать разнобоя в обозначениях.

Впоследствии метод Скривенса и др. [65] был видоизменен заменой бензола на толуол [4, 61, 70]. Коллоидные растворы, полученные с использованием толуола, тетрагидрофурана и ацетона, стали обозначать *TTA/nC₆₀*. Водная дисперсия C₆₀, полученная смешением этанольного раствора C₆₀ с водой, была названа *EthOH/nC₆₀* [71].

2. Физическая конденсация – экстракция. В 1995 году Андриевский, Косевич и соавторы [72] сообщили о переносе C₆₀ и C₇₀ из толуольного раствора в воду. Крупные частицы отделяются фильтрованием (размер

пор 0.22 мкм). Метод использовали Чен и Элимелех [11, 73, 74] и другие авторы [4, 50, 68, 69, 75, 76]. В одной из работ вместо толуола был использован бензол [77]. Поскольку при такой методике обязательно применяется озвучивание (sonication), такие дисперсии обозначают *son/nC₆₀*.

3. Химическая конденсация. В 1997 году Ху с соавторами [78] опубликовали способ получения гидрозоля фуллерена путем окислительной реакции:



Моноанион фуллерена, полученный электрохимическим восстановлением, вводится в воду в виде раствора в тетрагидрофуране. По данным электронной микроскопии, частицы возникающего гидрозоля очень мелкие (около 10 нм) и, в отличие от других способов получения, *не являются кристаллическими*. Гидрозоль коагулируют под действием NaOH, HCl, NaCl, BaCl₂; пептизацию удается провести при помощи ультразвука, но частицы при этом становятся более крупными.

4. Диспергационный способ. Этот способ был впервые применен, вероятно, лишь в 2004 году [79, 80]. Как известно, он приводит к образованию сравнительно крупных частиц дисперсной фазы. Тем не менее, применительно к фуллеренам он оказался плодотворным, по-видимому, ввиду специфики строения их твердых препаратов, сохраняющих пустоты после удаления органических растворителей [2, 11]. В "хороших" растворителях фуллерены образуют фрактальные структуры; вероятно, они сохраняются при испарении растворителей. Кроме того, доказано образование кристаллосольватов [7, 8, 16] и во многих случаях отмечены примеси органических растворителей в твердых препаратах фуллеренов [9]. Определенную роль играет изотропное вращение и сферическая форма молекул C₆₀ [6].

В последующие годы этот способ применялся довольно широко [3, 4, 50, 60, 67, 71, 74, 81]. Полученные таким образом водные дисперсии принято обозначать *aqu/nC₆₀*. Перемешивание твердого образца C₆₀ с водой может осуществляться в самых различных режимах, например, при 40 °С в течение 2–4 недель [50] либо в продолжение 5 месяцев [3]. Такой же способ был применен для получения водной дисперсии C₇₀ [81].

Недавно диспергирование получило "второе дыхание" в работах Дегучи с сотрудниками, развивших, по их выражению, античную технику (непродолжительное растирание твердого препарата в агатовой ступке) [5, 6, 42]. Причина их успеха заключается, по-видимому, в том, что наряду с упомянутыми факторами, механическое воздействие дополнительно влияет на свойства твердой фазы фуллеренов [9]. Впрочем, хотя растирания достаточно для получения водной дисперсии при условии дальнейшего озвучивания, авторы рекомендуют к размолотому порошку добавлять не чистую воду, а 0.04 М раствор додецилсульфата натрия; такая стабилизация коллоидов может отразиться на значении ζ-потенциала. Поскольку авторы назвали свой способ "MARS" (Mechano-assisted reduction of size), то эти системы обозначаем как *MARS/nC₆₀*.

Предварительно приготовленные в водной среде коллоидные частицы фуллерена C₆₀ стабилизируются гуминовыми кислотами [73], сывороточным альбумином человека [42], Твином 80 [42] или поливинилпирролидоном [38]. Описан способ получения водно-пиридиновых монодисперсных (*d* = 60 нм) зольей C₆₀, устойчивых по отношению к коагуляции и химическим воздействиям, в которых роль ПАВ играет пиридин [82].

Отметим еще способ введения C₆₀ в биослой фосфолипидов и перенос его в воду. Экстракция дипальмитоилфосфатидилхолина, содержащего фуллерен, из водной дисперсии смесью хлороформа с метанолом позволяет "высвободить" C₆₀ в водную фазу в виде частиц размером от 80 до 170 нм (оценены с помощью метода ДРС) [44].

Коллоидно-химические свойства полученных различными путями водных дисперсий C₆₀, которые в большинстве случаев могут рассматриваться как гидрозоли (но иногда скорее как суспензии), в целом имеют много общего. Но все же способ получения налагает определенный отпечаток на размеры и структуру частиц дисперсной фазы, склонность их к агрегации и на устойчивость дисперсной системы в целом. А все эти факторы играют важную роль при использовании водных дисперсий фуллеренов в биомедицинских и экологических исследованиях. Кроме того, далеко не всегда сов-

падают даже свойства дисперсий, полученных разными авторами при использовании одного и того же способа. Так, данные по МРН [75] для растворов, изготовленных по методу Андриевского [72, 83], заметно различаются в случае использования раствора, предоставленного автором метода, и раствора, полученного авторами исследований [75]. Дисперсии типа *thf/nC₆₀*, недавно использованные в биологических исследованиях [84], имеют средний диаметр частиц 10–20 нм, в то время как в другой работе [85] две разновидности того же метода дали частицы, характеризующиеся размерами 150

и 500 нм. Этот перечень легко может быть продолжен [4, 67].

В таблицах 2–4 даны характеристики систем, полученных различными способами (ЭМ обозначает электронную микроскопию, РС – динамическое или статическое рассеяние света). Подробные прописи приготовления водных дисперсий имеются в цитированных статьях. На первых порах особенностям золей C₆₀, полученных разными приемами, значения не придавалось, но по мере расширения прикладных исследований возникла потребность в тщательном сравнении свойств дисперсий в зависимости от их происхождения

Таблица 2. Свойства водных дисперсий фуллерена C₆₀, полученных диспергированием: *aqu/nC₆₀* (№ 1-10) и *MARS/nC₆₀* (№ 11)

№	Ссылка	Средний диаметр частиц, нм	Концентрация, М	ζ, мВ
1	[4]	≈ 120 (РС)	—	≈ -30
2	[71]	179 (РС)	3×10 ⁻⁷	-13.5 ± 1.1
3	[71]	212 (РС)	3×10 ⁻⁷	-44.5 ± 1.4
4	[67]	171-186 (РС)	—	—
5	[50]	30-100 (ЭМ)	—	—
6	[81]	535 ± 9 (РС)	1.7×10 ⁻⁴	≈ -(35–40)
7	[81]	164 ± 7 (РС)	(0.7-2)×10 ⁻⁶	≈ -(35–40)
8	[3]	193 ± 2 (РС)	3.4×10 ⁻⁶	-55.7 ± 1.0 (рН 5.4)
9	[74]	≈140 (ЭМ); 186 (РС)	4.6×10 ⁻⁶	≈ -67 (рН 5.5, 22 °С)
10	[86]	10–200	—	—
11	[5, 6]	235	6.6×10 ⁻⁴	-39.0 ± 1.4

Примечания к табл. 2.

№ 1: Перемешивание в течение 14 дней, фильтрование через поры 0.45 мкм. **№ 2:** Перемешивание в течение 14 дней, фильтр 0.45 мкм. **№ 3:** Перемешивание в течение 11 месяцев в присутствии NaN₃, фильтр 0.45 мкм; по данным ЭМ, имеется также небольшое количество очень малых частиц. **№ 4:** Перемешивание предварительно измельченного C₆₀ 2 недели в темноте, фильтр 0.45 мкм; полидисперсная система (частицы вплоть до 20 нм, структура кристаллическая). **№ 5:** Перемешивание в течение 2-4 недель при 40 °С, фильтры 0.45 мкм и 0.22 мкм; система более полидисперсная, а кристаллическая структура частиц не столь выражена, как в случае *son/nC₆₀*. **№ 6:** Перемешивание в течение 3 дней; (перемешивание в течение 111 дней мало влияет на средние размеры частиц). **№ 7:** Перемешивание в течение 8 и более дней, фильтр 0.45 мкм. **№ 8:** Перемешивание в течение 5 месяцев, фильтр 0.45 мкм; система полидисперсна, частицы как сферической, так и неправильной формы; есть частицы свыше 200 и менее 20 нм (ЭМ); укрупнение частиц во времени происходит при 0.1 М NaCl (в 0.05 М растворе NaCl этот эффект почти незаметен). **№ 9:** Перемешивание в течение 40 дней; фильтр 0.45 мкм, затем фильтр 0.2 мкм; частицы имеют кристаллическую структуру и неправильную форму; при добавлении KCl частицы укрупняются во времени (по данным ДРС); порог коагуляции раствором KCl: 0.166 М. **№ 10:** Перемешивание под азотом при озвучивании (155 кДж/час) в течение 20 часов, затем центрифугирование (34×10³ g) в течение 30 минут; появление в ИК спектре, наряду с полосами 1428, 1182, 576 и 526 см⁻¹ (колебания C–C), еще и полос 3435 и 1625 см⁻¹ авторы считают следствием гидроксирования фуллерена. **№ 11:** Растирание порошка C₆₀ в агатовой ступке, добавление воды, содержащей 0.04 М додецилсульфата натрия, озвучивание (20 кГц) образовавшейся суспензии в атмосфере аргона 30 минут. Кристаллическая структура – как в исходном препарате C₆₀, есть частицы 20-40 нм; после фильтрования через поры размером 100 нм концентрация золя: 9.6×10⁻⁵ М; без добавления ПАВ дисперсия образуется только при озвучивании.

За последние 4–5 лет появился ряд работ, в которых такие сравнительные исследования проводились [4, 50, 60, 61, 67–69, 71, 74]. Еще раньше [83] были сопоставлены свойства дисперсий типа son/nC_{60} и золей, полученными химической конденсацией [78]. Недавно исследовано влияние условий перемешивания с водой на размеры частиц и другие свойства дисперсных систем [3, 67, 71, 81]; такие данные имеются как для C_{60} , так и для C_{70} [81]. Показано, что малейшие изменения в процедуре приготовления aqu/nC_{60} влияют на их характеристики [67]. Для систем thf/nC_{60} также обнаружено влияние режима приливания воды на свойства коллоидов [2, 85].

Опубликованы и другие разновидности описанных выше методов, связанные, например, с очень продолжительным озвучиванием [86, 90]. Описан интересный прием получения водного раствора C_{60} путем нанесения толуольного раствора на поверхность воды с последующим испарением органического растворителя [91].

Ввиду того, что полного совпадения характеристик водных дисперсий C_{60} , полученных разными авторами, не наблюдается, рассмотрим некоторые общие свойства, типичные для всех или большинства описанных систем.

Таблица 3. Свойства водных дисперсий фуллерена C_{60} , полученных заменой растворителя: BTA/nC_{60} (№ 1), thf/nC_{60} (№ 2–4), TTA/nC_{60} (№ 5–7), $EthOH/nC_{60}$ (№ 8, 9)

№	Ссылка	Средний диаметр частиц, нм	Концентрация, М	ζ , мВ
1	[65]	250–350 (ЭМ)	2.1×10^{-6}	—
2	[66]	60 (ЭМ)	1×10^{-5}	≈ -30
3	[2]	25–500 (ЭМ)	—	-36
4	[4, 60]	≈ 120 (РС)	—	-50
5	[70]	19 (РС)	2.1×10^{-4}	—
6	[70]	135 (РС)	6.9×10^{-4}	—
7	[70]	168 (РС)	2.08×10^{-3}	-25.5 (pH 7, 0.01 M NaCl, 25 °C)
8	[70]	249 (РС)	—	—
9	[71]	122	5.8×10^{-6}	-31.6 ± 2.3

Примечания к табл. 3.

№ 1: Растворение C_{60} в бензоле, последовательное добавление ТГФ, ацетона и воды. После 3 месяцев стояния на воздухе образуется около 3 % примеси, вероятно, $C_{60}O$. **№ 2:** Насыщенный под аргоном раствор C_{60} в ТГФ вводится в воду, ТГФ удаляется пропусканием азота. Частицы поликристаллические; по данным электронной микроскопии система близка к монодисперсной. Коагуляция происходит под действием 0.17 М NaCl. **№ 3:** C_{60} перемешивают с ТГФ 24 часа с пропусканием азота, фильтр 0.22 мкм. После добавления H_2O суспензия снова фильтруется; способ добавления воды влияет на размер частиц. Частицы носят кристаллический характер, много огранных частиц с $d = 100 \pm 10$ нм; при ионной силе менее 0.01 М растворы стабильны в течение месяцев; в других работах использовалась аналогичная методика, $d = 50$ –150 нм (ЭМ) [50], 219 нм (РС) [67], 89 ± 5 нм (ЭМ), 100 ± 3 нм (РС) [68]. **№ 4:** перемешивание C_{60} с ТГФ в течение ночи, с пропусканием азота, фильтрование после добавления воды. Введение 0.0001 М $CaCl_2$ вызывает перезарядку частиц до $\zeta = +20$ мВ. **№ 5:** Раствор C_{60} в толуоле (0.15 г/л) вводится в ТГФ, добавляется ацетон, а затем вода; органические растворители удаляются медленным кипячением. Частицы гексагональные: образование агрегатов – как следствие роста кристаллов; в течение 2 месяцев частицы укрупняются в среднем примерно на 10 %. **№ 6:** То же, но исходный раствор C_{60} в толуоле: 0.3 г/л. **№ 7:** То же, но исходный раствор C_{60} в толуоле: 1.5 г/л; в другой работе этой группы метод дал гораздо более мелкие частицы [60]. В течение 2 месяцев частицы укрупняются в среднем на 10 %; чем выше концентрация NaCl, тем крупнее частицы образующегося осадка. **№ 8:** Без использования толуола: к раствору C_{60} в ТГФ добавляется ацетон, а затем вода; органические растворители удаляются медленным кипячением. **№ 9:** К раствору C_{60} в этаноле добавляется вода, с последующей заменой спирта на воду; образующаяся система полидисперсна.

Таблиця 4. Свойства водных дисперсий фуллерена C_{60} , полученных извлечением из толуола (son/nC_{60})

№	Ссылка	Средний диаметр частиц, нм	Концентрация, М	ζ , мВ
1	[72]	—	7×10^{-6}	—
2	[87–89]	7–40 (ЭМ)	$(1-2) \times 10^{-4}$	—
3	[75–77]	56 ± 3 (МРН); ≈ 70 (РС)	$(0.14-1.9) \times 10^{-3}$	—
4	[50]	10–25	—	—
5	[11, 73]	59 ± 23 (ЭМ); 114 ± 4 (РС)	8.2×10^{-6}	—
6	[74]	≈ 100 (РС)	1.6×10^{-5}	≈ -43
7	[4]	140 (РС)	1.2×10^{-5}	≈ -30

Примечания к табл. 4.

№ 1: Раствор C_{60} в толуоле приводится в контакт с водой и обрабатывается ультразвуком несколько часов до полного удаления толуола; фильтр 0.22 мкм. В дальнейшем этим методом были получены растворы от 1×10^{-4} до 5.5×10^{-3} М [38, 75–77]. **№ 2:** Изодиаметрические частицы, главным образом менее 40 нм, состоящие из ещё меньших сферических частиц и имеющие кристаллоподобный характер, склонны к дальнейшему образованию кластеров. Для частиц с $d \approx 3 \times 10^3$ нм, образовавшихся в результате частичной коагуляции золя: $\zeta = -9$ мВ (в фосфатном буфере, pH = 7.4) [38]. **№ 3:** Система полидисперсна (до 84 нм), частицы кристаллические, вторичные агрегаты имеют эллипсоидальную форму; предполагается наличие частиц с $d \approx (1-2)$ нм [77]; полосы 1304 и 1637 см^{-1} в спектре КРС могут быть обусловлены коллоидным состоянием C_{60} [75]; кипячение необратимо разрушает золь; после коагуляции электролитами пептизация возможна [76]. Вместо толуола можно использовать бензол [77]. **№ 4:** Синтез по [72], озвучивание, фильтры 0.45 мкм и 0.22 мкм. Система менее полидисперсна, чем золи aqu/nC_{60} и thf/nC_{60} , полученные теми же авторами. **№ 5:** Синтез по [72], озвучивание, фильтры 0.45 мкм и 0.22 мкм. Система полидисперсна; 94 % частиц имеют наибольший линейный параметр менее 100 нм; размер частиц главным образом от 30 до 60 нм (РС). Численная концентрация $3.8 \times 10^{15} \text{ м}^{-3}$. В течение 6 и 9 месяцев размер частиц увеличивается на 4 % и 11 %, соответственно. При pH 5.2, 25 °C значения порогов коагуляции составляют 0.120 М (NaCl) и 0.0048 М (CaCl₂). **№ 6:** Синтез по [72], озвучивание, фильтр. 0.45 мкм и 0.22 мкм. Система полидисперсна, есть частицы до 30–40 нм, главным образом сферические, кристаллические.

ВАЖНЕЙШИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОЗОЛЕЙ C_{60}

Обычно водные дисперсии фуллеренов окрашены в янтарно-желтый цвет; только наиболее концентрированные растворы – красно-коричневые [78]. Как электронная микроскопия высушенных образцов, так и метод ДРС показывают, что системы полидисперсны, хотя иногда распределение по размерам бывает довольно узким [66].

Чаще всего отмечалась поликристаллическая структура частиц дисперсной фазы, причем при диспергационном получении коллоидных систем она идентична той, что наблюдается у исходного твердого образца C_{60} [6]. Удельная поверхность находится в пределах $\approx (2-20) \times 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Даже достаточно мелкодисперсные золи подвержены седиментации в ультрацентрифуге ($145 \times 10^3 \text{ g}$) [38, 87].

Иногда при получении водных дисперсий используют озвучивание, которое, во избе-

жание окисления C_{60} , обычно проводят в инертной атмосфере. Отмечалось также частичное окисление до $C_{60}O$ для дисперсий C_{60} с d от 250 до 350 нм после 3 месяцев пребывания на воздухе [65]. При воздействии солнечного света системы химически неустойчивы лишь в присутствии кислорода, образуя в результате многочасовой экспозиции оксиды $C_{60}O_{1-5}$; крупные частицы ($d = 500$ нм) устойчивее более мелких ($d = 150$ нм) [85]. Длительное нахождение в воде способствует образованию небольшого количества продуктов окисления C_{60} (от 0.3 до 3.7 масс. % кислорода) [11].

В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается сигнал 145.9 ppm, соответствующий молекуле C_{60} [2, 5, 6], а в масс-спектрах – линия 720, отвечающая C_{60} [5, 6, 34, 72, 78, 83].

Перед использованием в биомедицинских и других исследованиях водные дисперсии фильтруют, отделяя наиболее крупные частицы. Но иногда специально проводилось

изучение нефльтрованных систем. По-видимому, для хранения коллоидных растворов фуллеренов более предпочтительна пониженная температура (4–12 °С).

В электронном спектре поглощения отмечается уширенность полос в воде по сравнению со спектрами в гексане или толуоле [2, 4, 6, 60, 65, 66, 69, 78, 85, 86]. Для полидисперсной системы с размером частиц не выше 84 нм коэффициент молярного поглощения при 340 нм найден равным $68 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [77]. Чем крупнее частицы, тем более уширены полосы. Отчасти поэтому различные авторы, работая с разными коллоидными растворами C_{60} , приводят несколько различающиеся значения максимумов поглощения, например, $\lambda = 227, 280, 360 \text{ нм}$ [65] и $213\text{--}218, 257\text{--}265, 333\text{--}339 \text{ нм}$ [66]. Фактически речь идет о спектрах твердых частиц [75], и поглощение при $\lambda > 600 \text{ нм}$ описывается уже скорее только законами светорассеяния [85].

Исследование зависимости электронного спектра поглощения от размера коллоидных частиц фуллерена C_{60} путем предварительного фракционирования (фильтрованием либо центрифугированием) было выполнено для дисперсий, приготовленных разными способами [6, 69]. Так, было получено уравнение зависимости максимума поглощения в области 350 нм от гидродинамического диаметра (найденного методом ДРС) от $d_H \approx 40 \text{ нм}$ до $d_H \approx 290 \text{ нм}$ для $\text{MARS}/n\text{C}_{60}$ [6]:

$$\lambda_{\max} = (337.1 \pm 1.4) + (0.065 \pm 0.009) d_H. \quad (2)$$

Для $\text{son}/n\text{C}_{60}$ и $\text{thf}/n\text{C}_{60}$ обнаружена более крутая зависимость λ_{\max} от d_H [69].

Заряд коллоидных частиц найден отрицательным во всех без исключения публикациях. При этом специальные исследования показывают снижение абсолютной величины ζ -потенциала с ростом ионной силы [3, 4, 11, 60, 70, 71, 73, 74] и со снижением pH [3, 60, 68, 81], причем эффект сопровождается укрупнением частиц. Имеются сравнительные характеристики ζ -потенциалов для систем $\text{aqu}/n\text{C}_{60}$, $\text{son}/n\text{C}_{60}$, $\text{TGA}/n\text{C}_{60}$ и $\text{thf}/n\text{C}_{60}$ [4, 60]. В последнем случае значения ζ наиболее отрицательны.

Пожалуй, самым ценным коллоидным свойством водных дисперсий фуллеренов оказалась их агрегативная устойчивость. Так, исследованный нами золь (рис. 2) был стабильным не менее года [38], и лишь через несколько лет твердая фаза отслаивалась.

Некоторые авторы [2, 4, 86] называют гидрозоли фуллерена C_{60} гидрофильными, считая при этом удивительным, что гидрофобное вещество образует гидрофильный коллоид. Но устойчивость в течение длительного времени сама по себе вовсе не свидетельствует о гидрофильности. Одни из самых гидрофобных золей – гидрозоли золота, приготовленные еще Фарадеем, были и через 100 лет достаточно устойчивыми.

О ГИДРОФОБНОСТИ ГИДРОЗОЛЕЙ ФУЛЛЕРЕНОВ

Понятие гидрофобности (гидрофильности) имеет различный смысл для различных по своему физическому характеру объектов [37, 92] – для поверхностей, для отдельных молекул и для дисперсных систем общеприняты различные критерии гидрофобности-гидрофильности. Это соответственно (1) краевой угол (или тепловой эффект) смачивания поверхности водой или углеводородом либо поверхностное давление водной пленки, (2) константа распределения молекул между водой и органическим растворителем, либо между водой и мицеллами ПАВ, (3) самопроизвольность диспергирования в воде и термодинамическая устойчивость дисперсной системы.

Фуллерен C_{60} удовлетворяет критериям гидрофобности со всех точек зрения. Краевой угол смачивания твердого образца фуллерена водой равен 91.5° , а межфазное натяжение на границе раздела C_{60} /вода составляет $48 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [93]. Хотя C_{60} не экстрагируется из водных дисперсий додеканом [4] и толуолом [65, 78], но после коагуляции [50, 66, 78, 85] или отделения от дисперсионной среды фильтрованием [65] все же переходит в толуольную фазу. Молекулы фуллерена сольбилизируются мицеллами ПАВ, а создание водных суспензий и тем более золей диспергированием требует значительных затрат механической энергии [3-6, 50, 60, 67, 71, 74, 81, 86].

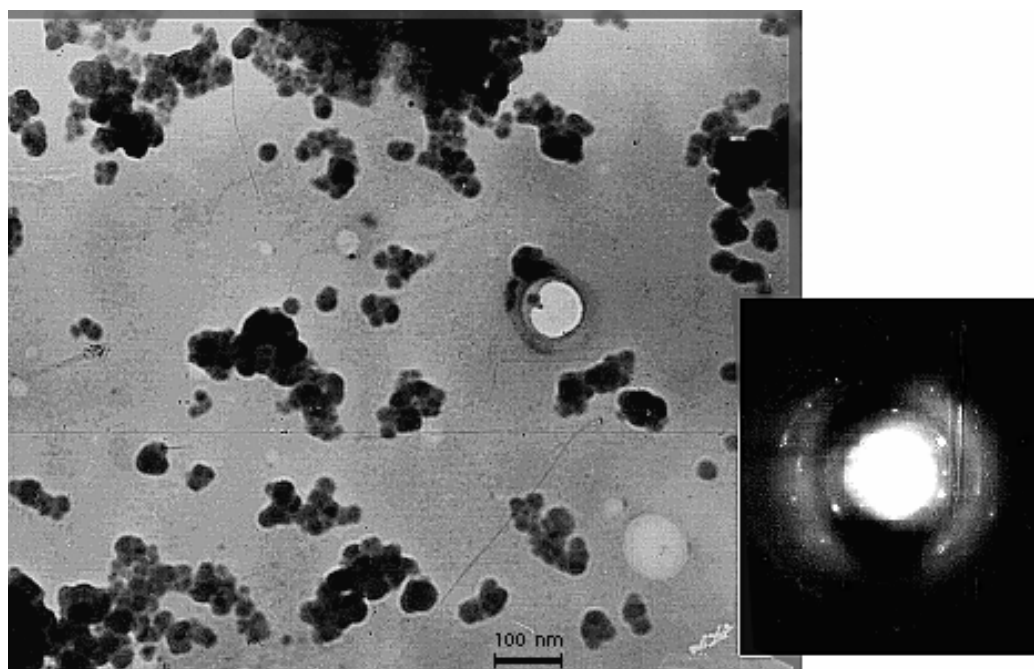


Рис. 2. Микрофотография образца C_{60} , полученного из гидрозоля с концентрацией 1.85×10^{-4} М [88].

Тот факт, что гидрозоли вообще удается получить диспергированием, на первый взгляд несколько противоречит представлениям коллоидной химии [37]. Но здесь роль играют упомянутые выше особенности и предыстория твердых образцов C_{60} .

Некоторые свойства гидрозолей C_{60} , полученных разными способами, а иногда и одним и тем же способом, но различными исследователями, могут заметно различаться. Это также является признаком типичных лиофобных дисперсий, равно как и выраженная (как правило) полидисперсность и зародышевый характер мелких частиц. Высокая скорость кристаллизации дисперсной фазы при получении гидрозоля конденсационным методом [66] также говорит о гидрофобности (по Каргину).

Электронные микрофотографии позволяют предположить наличие в гидрозолях агрегатов из нескольких молекул или даже отдельных молекул [77, 83, 89], хотя окончательно установить это пока не удалось [67, 71]. Но если отдельные молекулы действительно имеются, то следует принять, что речь идет о пересыщенном молекулярном растворе как последней фракции полидисперсной коллоидной системы [89]. При этом быстрого

старения системы (в соответствии с уравнением Фройндлиха–Оствальда) не происходит, поскольку отдельная молекула C_{60} в воде проявляет свойства коллоидной частицы, определенным образом стабилизированной.

О ПРИРОДЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЗАРЯДА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ФУЛЛЕРЕНОВ

Проблема происхождения заряда частиц гидрозоля C_{60} обсуждалась неоднократно [2–4, 6, 38, 60, 66, 74, 81, 86]. На сегодня имеются следующие объяснения.

1) Избирательная адсорбция ионов OH^- на электроноакцепторной поверхности C_{60} [81]. Протекание процесса может облегчаться за счет "локализованного гидролиза" [94] (в духе концепции, высказанной Робинсоном и Стоксом для электроноакцепторных частиц). Тогда строение мицеллы фуллерена можно записать в виде, общепринятом для изображения мицелл гидрофобных дисперсий: $\{nC_{60}mOH^-(m-x)H^+\}^{-x}xH^+$.

Но здесь следует напомнить, что в ацетонитриле [32] дисперсии C_{60} характеризуются таким же значением дзета-потенциала, как и в воде.

2) Согласно гипотезе Данстена, малые примеси электролитов могут обусловить зарядение гидрофобных частиц [38].

3) В случае системы thf/nC_{60} причину отрицательного заряда иногда ищут в примесях тетрагидрофурана или продуктов его разложения [60, 66].

4) Образование функциональных групп вследствие окисления. Хотя в масс-спектрах отчетливо наблюдается линия 720, повышенное содержание кислорода в образце C_{60} после длительного перемешивания с водой обнаружено различными аналитическими методами [74]. Перемешивание с длительным озвучиванием приводит к выраженному гидроксигированию [86]. Но частицы фуллерена в воде заряжены отрицательно и без такого воздействия. Кроме того, коллоидные частицы фуллерола, изначально гидроксигированные, имеют такое же значение ζ , как и aqu/nC_{60} [60].

5) Донорно-акцепторное взаимодействие молекул воды с π -электронными системами поверхностных молекул фуллерена [72], подтвержденное квантово-химическими расчетами [4, 60, 81].

6) Согласно правилу Коэна [37, 38], даже в отсутствие электролитов двойной электрический слой формируется за счет ориентации диполей, причем неполярная фаза заряжается отрицательно. Это объяснение перекликается с предыдущим.

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ C_{60}

Наиболее действенным приемом выяснения устойчивости и природы дисперсных систем является определение порогов быстрой коагуляции (Y) электролитами. Некоторые полученные нами результаты представлены в таблице 5. Из сравнения значений порогов коагуляции с концентрациями электролитов в жидких биологических объектах следует, что введение золя фуллерена в биологические системы способствует его коагуляции. Исследовались золи, соответствующие микрофотографии на рисунке 2.

Значения Y , которые характеризуют систему, полученную переносом C_{60} из толуола в воду при озвучивании, хорошо воспроизводятся [38, 87]. Наличие индукционного периода (5–10 минут) подтверждает, что

речь идет о коагуляции, а не о высаливании фуллерена. Наблюдавшийся нами батохромный сдвиг максимума поглощения (343 нм \rightarrow 348 нм) в ходе коагуляции [38] согласуется с данными других авторов [2, 66] и с зависимостью λ_{\max} от размера частиц [6, 69].

Электролиты-коагуляторы целесообразно разделить на три группы: неорганические соли, соли с органическими ионами и кислоты.

Неорганические соли. Двухзарядные катионы проявляют заметно большее коагулирующее действие, чем однозарядные; эффект трехзарядных еще сильнее; заряд аниона роли не играет. Значения Y^{-1} для $z = 1, 2$ и 3 относятся как $1 : 20 : 1600$. Согласно правилу Шульце–Гарди, это подтверждает отрицательный заряд коллоидных частиц.

Как известно, отклонение от "закона шестой степени" ($Y_{z=1}^{-1} : Y_{z=2}^{-1} : Y_{z=3}^{-1} = 1 : 64 : 729$), предсказываемого теорией ДЛФО в её первоначальном виде, может объясняться электромагнитным запаздыванием дисперсионных сил и коагуляцией в "дальнем минимуме" [37, 97].

В результате последнем случае величина, обратная порогу коагуляции, пропорциональна не z^6 , а $z^{2.5}$ [37]. Для слабо заряженных поверхностей значения Y^{-1} могут быть пропорциональны z^2 или даже z^4 [37]. Наконец, резкое (пропорционально $z^{6.7}$) падение значений Y в случае трехзарядных катионов также находит свое объяснение с позиций, развитых Барбоем и Глазманом [97, 98] и основанных на учете специфической адсорбции противоионов.

В соответствии с теорией обратимой коагуляции Муллера (в том числе в случае агрегации в "дальнем минимуме"), возможно снижение значений Y с ростом концентрации золя [97, 98], что и наблюдалось нами [38]:

Концентрация $C_{60} \times 10^4, M$	0.47	1.00	1.82
$Y (NaCl) \times 10^3, M$	130	83	46

Таблица 5. Значения порогов быстрой коагуляции гидрозоль son/nC₆₀ электролитами [38, 87, 94-96] ^a

Электролит	z^b	$10^3 Y, \text{ М, } \pm (5-15\%)$	$Y (\text{NaCl}): Y (\text{соли})$
NaCl	1	85 ^c	1
½ Na ₂ SO ₄	1	85	1
NH ₄ Cl	1	80	1.06
KI	1	80	1.06
KOH	1	27.5	3.1
HNO ₃	1	1.2	71
HCl	1	0.88	97
HClO ₄	1	0.55	155
CaCl ₂	2	4.1	21
MgSO ₄	2	4.75	18
½ Fe ₂ (SO ₄) ₃	3	0.05	1.7×10 ³
La(NO ₃) ₃	3	0.056	1.5×10 ³
Th(NO ₃) ₄	4	0.027 ^{z, d}	3.1×10 ³
n-C ₅ H ₁₁ N(C ₂ H ₅) ₃ HSO ₄	1	1.8	47
N(n-C ₄ H ₉) ₄ HSO ₄	1	0.8	106
n-C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	1	0.032	2.6×10 ³
n-C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	1	0.0052 ^e	1.6×10 ⁴

Примечания к табл. 5.

^a Концентрация фуллерена (0.98-1.10) × 10⁻⁴ М (для предварительно не отфильтрованного золя значения порогов коагуляции в 1.5–1.7 раз ниже); ^b заряд катиона; ^c в присутствии 6.4 × 10⁻⁴ М додецилсульфата натрия Y = 0.322 М; ^d 0.003 М HNO₃; ^e сравнительно небольшое различие значений Y для z = 3 и 4 может быть объяснено ассоциацией катиона тория (IV) с одним ионом нитрата; ^e концентрация фуллерена 1.95 × 10⁻⁴ М.

Последующие опыты показали, что зависимость носит более сложный характер [87]. Чен и Элимелех [74] сообщают, что дисперсия aqu/nC₆₀ стабильнее, чем son/nC₆₀, так как пороги коагуляции хлоридом натрия равны 0.166 и 0.040 М, соответственно. Но различие может объясняться концентрационной зависимостью Y, так как концентрации зольей составляют соответственно 4.6 × 10⁻⁶ и 1.6 × 10⁻⁵ М. Это предположение подтверждается данными для еще меньшей концентрации фуллерена, 1.7 × 10⁻⁶ М (aqu/nC₆₀); Y(NaCl) = 0.260 М [3]. В последней работе для производных фуллерена найдены еще более высокие значения Y, причиной может быть то, что концентрации этих коллоидных растворов были еще ниже, чем aqu/nC₆₀.

Обратимость коагуляции подтверждают данные о пептизации скоагулировавшего гидрозоль C₆₀ [76, 78]. Введение в гидрозоль 0.23 % (по массе) поливинилпирролидона оказывает сильное защитное действие по отношению к коагуляции электролитами.

Аналогичное влияние оказывает додецилсульфат натрия даже при концентрациях, значительно меньших ККМ (таблица 5). Вероятно, ион C₁₂H₂₅OSO₃⁻ при адсорбции ориентируется "хвостом" к гидрофобной поверхности.

Пороговый характер разрушения под действием электролитов, подчинение правилу Шульце–Гарди, защитное действие некоторых ВМС и ПАВ являются признаками гидрофобности дисперсной системы.

Соли с органическими катионами. При взаимодействии с органическими катионами, наряду с дисперсионной и электростатической составляющими расклинивающего давления, значительный вклад вносят адсорбционная и структурная составляющие. Уже в случае додецилтриметиламмония значение Y ниже, чем для иона La³⁺ (табл. 5). Аналогичным коагулирующим действием обладают катионные красители – значения отношения Y(NaCl):Y(соли) для метиленового синего, нейтрального красного, хинальдинового красного, индотрикарбощианина и др. варьи-

руют от 2.7×10^3 до 1.5×10^4 [38, 87, 94–96]. Кроме того, даже при концентрациях $< Y$ изменяются спектры поглощения и флуоресценции красителей, что доказывает факт их адсорбции на наночастицах фуллерена [87, 94–96].

Избыток ЦТАБ уже не коагулирует, а стабилизирует золь. Это типичный случай возникновения "зон коагуляции" [37, 38] вследствие образования второго адслоя ионов $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ "хвост к хвосту". В итоге вместо нейтрализации и гидрофобизации поверхности (как в случае монослоя) происходит перезарядка и гидрофилизация.

Кислоты. Коагулирующее действие щелочи превосходит действие натриевых, калиевых и аммониевых солей примерно в три раза, в то время как влияние минеральных кислот на два порядка сильнее влияния хлорида натрия. Это согласуется с представлением о нейтрализации отрицательного поверхностного заряда ионами H^+ .

Уравнения теории ДЛФО. Отсутствие надежного значения сложной константы Гамакера A^* , затрудняет количественную трактовку данных. Для расчета по приближению $A^* = (\sqrt{A_{\text{FF}}} - \sqrt{A_{\text{WW}}})^2$ недостает значения A_{FF} для взаимодействия фуллерен-фуллерен в вакууме (значение для воды $A_{\text{WW}} = 3.7 \times 10^{-20}$ Дж [99]).

Принимая во внимание только электростатическую и молекулярную составляющие расклинивающего давления, можно провести приближенные оценки суммарной энергии парного взаимодействия идентичных слабо заряженных сферических частиц радиуса r как функции расстояния между ними, h [97]:

$$U = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \Psi^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) - \frac{A^* r}{12h + 133.4 h^2 \lambda^{-1}} \quad (3)$$

Здесь κ^{-1} – дебаевский радиус, соответствующий данной ионной силе, Ψ – электростатический потенциал слоя Штерна. Для учета электромагнитного запаздывания дисперсионных сил принимаем $\lambda = 100$ нм. Значение Ψ приравняем 1.5ζ . Расчеты проведены для концентраций NaCl 0.085 и

0.01 М; для son/nC_{60} $\zeta = -20$ и -25 мВ, соответственно [4, 74]. Перебор значений A^* от 0.5×10^{-20} до 5×10^{-20} Дж показал, что при $c_{\text{NaCl}} = Y = 0.085$ М безбарьерная коагуляция происходит уже при $A^* = 1.5 \times 10^{-20}$ Дж, а при $A^* = (0.5-1.0) \times 10^{-20}$ Дж барьер составляет всего $(3-5)kT$, причем глубина дальнего минимума ($h = 5-7$ нм) менее kT . Расчеты проведены для $d = 2r = 40$ нм [88, 89, 95]; для больших частиц значения энергии возрастают пропорционально.

Достаточно правдоподобными представляются значения $A^* \approx (1-1.5) \times 10^{-20}$ Дж, что соответствует $A_{\text{FF}} \approx (8.5-10) \times 10^{-20}$ Дж. Из данных по кинетике коагуляции son/nC_{60} Чен и Элимелех получили $A^* = (0.67-0.85) \times 10^{-20}$ Дж [11, 74]. При $c_{\text{NaCl}} = 0.01$ М даже для $A^* = 2 \times 10^{-20}$ Дж барьер составляет $10 kT$, и дальний минимум отсутствует. В то же время, при значении $A^* = 26 \times 10^{-20}$ Дж ($A_{\text{FF}} = 50 \times 10^{-20}$ Дж) [70] коагуляция при 0.01 М NaCl должна была бы безусловно происходить, чего не наблюдается в эксперименте. Примирить значение $A_{\text{FF}} = 50 \times 10^{-20}$ Дж с результатами эксперимента можно лишь допустив наличие какого-либо существенного вклада в расклинивающее давление, не учтенного в уравнении (3).

Подводя итог, можно утверждать, что водные дисперсии фуллерена C_{60} проявляют все свойства типичных гидрофобных коллоидных систем.

Когда настоящая статья была уже написана, появился обзор [100], посвященный коллоидным свойствам наночастиц C_{60} и, главным образом, углеродных нанотрубок в воде. Данные, относящиеся к фуллерену, отражают в основном представления одного из авторов обзора (Чена) и Элимелеха [11, 73, 74]. При этом отмечен наш приоритет [38] в исследовании коагуляции гидрозолей C_{60} .

Автор выражает благодарность профессору В.О. Черановскому и доценту В.В. Иванову за дискуссии о дисперсионных взаимодействиях молекул C_{60} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Colvin V.L. The potential environmental impact of engineered nanomaterials // *Nat. Biotechnol.* – 2003. – V. 21, N 10. – P. 1166–1170.
2. Fortner I.D., Lyon D.Y., Sayes C.M. et al. C₆₀ in water: Nanocrystal formation and microbial response // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39, N 11. – P. 4307–4316.
3. Bouchard D., Ma X., Isaacson C. Colloidal properties of aqueous fullerenes: Isoelectric points and aggregation kinetics of C₆₀ and C₇₀ derivatives // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – V. 43, N 17. – P. 6597–6603.
4. Brant J.A., Labille J., Bottero J.-Y., Wiesner N.R. Characterizing the impact of preparation method on fullerene cluster structure and chemistry // *Langmuir* – 2006. – V. 22, N 8. – P. 3878–3885.
5. Deguchi S., Mukai S.-a., Tsudome M., Horikoshi K. Facile generation of fullerene nanoparticles by hand-grinding // *Adv. Mater.* – 2006 – V. 18. – P. 729–732.
6. Deguchi S., Mukai S.-a., Yamazaki T. et al. Nanoparticles of fullerene C₆₀ from engineering of antiquity // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114, N 2. – P. 849–856.
7. Talyzin A.V., Engstrom I. C₇₀ in benzene, hexane, and toluene solutions // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – V. 102, N 34. – P. 6477–6481.
8. Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V. et al. Calorimetric studies of solvates of C₆₀ and C₇₀ with aromatic solvents // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, N 8. – P. 1339–1346.
9. Skokan E.V., Provalov V.I., Arkhangel'skii I.V. et al. Solvent molecules in crystalline C₆₀ // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, N 12. – P. 2050–2053.
10. Дикуй В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ // *Усп. химии* – 2000 – Т. 69, № 2. – С. 107–117.
11. Chen K.L., Elimelech M. Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles // *Langmuir* – 2006. – V. 22, N 26. – P. 10994–11001.
12. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. Solubility of C₆₀ in a variety of solvents // *J. Phys. Chem.* – 1993 – V. 97, N 13 – P. 3379–3383.
13. Scrivens W.A., Tour J.M. Potent solvents for C₆₀ and their utility for the rapid acquisition of ¹³C NMR data for fullerenes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – P. 1207–1209.
14. Beck M.T. Solubility and molecular state of C₆₀ and C₇₀ solvents and solvent mixtures // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – V. 70, N 10. – P. 1881–1887.
15. Marcus Y. Solubilities of buckminsterfullerene and sulfur hexafluoride in various solvents // *J. Phys. Chem.* – 1997 – V. 101, N 42. – P. 8617–8623.
16. Marcus Y., Smith A.L., Korobov M.V. et al. Solubility of C₆₀ fullerene // *J. Phys. Chem. B.* – 2001 – V. 105, N 13 – P. 2499–2506.
17. Кинчин А.Н., Колкер А.М., Исламова Н.И. Корреляция термодинамических параметров растворения фуллерена C₆₀ со свойствами неводных растворителей // *Журн. физ. химии* – 2002. – Т. 76, № 10. – С. 1772–1775.
18. Islamova N.I., Kinchin A.N., Kozlov A.V., Kolker A.M. Solubility of C₆₀ fullerene in o-dichlorobenzene – tetrachloromethane mixtures // *Mendeleev Commun.* – 2005. – V. 15, N 1. – P. 86–87.
19. Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al. Solubility of light fullerenes in organic solvents // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55, N 1 – P. 13–36.
20. Hungerbühler H., Guldi D.M., Asmus K.D. Incorporation of C₆₀ into artificial lipid membranes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993 – V. 115, N 8. – P. 3386–3387.
21. Gallagher S.H., Armstrong R.S., Lay P.A., Reed C.A. Solvent effects on the electronic spectrum of C₆₀ // *J. Phys. Chem.* – 1995 – V. 99, N 16 – P. 5817–5825.
22. Ying Q., Marecek J., Chu B. Solution behavior of buckminsterfullerene (C₆₀) in benzene // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101, N 4. – P. 2665–2672.
23. Bulavin L.A., Adamenko I.I., Yashchuk V.M. et al. Self-organization C₆₀ nanoparticles in toluene solutions // *J. Mol. Liq.* – 2001 – V. 93 – P. 187–191.
24. Sun Y.-P., Bunker C.E. C₇₀ in solvent mixtures // *Nature* – 1993. – V. 365. – P. 398.
25. Gosh H.N., Sarpe A.V., Mittal J.P. Aggregation of C₇₀ in solvent mixtures // *J. Phys. Chem.* – 1996 – V. 100, N 22. – P. 9439–9443.
26. Datta K., Mukherjee A.K. Aggregation of [70]fullerene in presence of acetonitrile: A chemical kinetic experiment // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124, N 14. – P. 144509–144513.

27. Rudalevige T., Francis A.H., Zand R. Spectroscopic studies of fullerene aggregates // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V.102, N 48. – P. 9797–9802.
28. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах // *Усп. физ. наук* – 1998 – Т. 168, № 11. – С. 1195–1220.
29. Тропин Т.В., Авдеев М.В., Приезжев В.Б., Аксенов В.Л. Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллеренов // *Письма в ЖЭТФ.* – 2006 – Т. 83, № 9. – С. 467–472.
30. Авдеев М.В., Тропин Т.В., Аксенов В.Л. и др. К вопросу образования кластеров фуллерена в сероуглероде: данные малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярной динамики // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* – 2008. – № 12. – С. 3–10.
31. Honeychuck R.V., Cruger T.W., Milliken J. Molecular weight of C₆₀ in solution by vapor pressure osmometry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993 – V. 115, N 7. – P. 3034–3035.
32. Algarova R.G., Deguchi S., Tsujii K. Stable colloidal dispersions of fullerenes in polar organic solvents // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001 – V. 123, N 43. – P. 10460–10467.
33. Deguchi S., Mukai S.-a. Top-down preparation of dispersions of C₆₀ nanoparticles in organic solvents // *Chem. Lett.* – 2006 – V. 35, N 4 – P. 396–397.
34. Levi N., Hantgan R.R., Lively M.O. et al. C₆₀-Fullerenes; detection of intracellular photoluminescence and lack of cytotoxic effects // *J. Nanotechnol.* – 2006. – V. 4, N 14. – doi: 10.1186/1477-3155-4-14.
35. Nath S., Pal H., Palit D.K. et al. Aggregation of fullerene, C₆₀, in benzonitrile // *J. Phys. Chem. B.* – 1998 – V. 102, N 50. – P. 10158–10164.
36. Aksenov V.L., Avdeev M.V., Tropin T.V. et al. Cluster growth and dissolution of fullerenes in non-polar solvents // *J. Mol. Liq.* – 2006 – V. 127 – P. 142–144.
37. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
38. Mchedlov-Petrosyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V. Colloidal dispersions of fullerene C₆₀ in water: some properties and regularities of coagulation by electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – V. 93, N 24. – P. 4343–4346.
39. Da Ros T., Prato M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 663–669.
40. Clements A.F., Haley J.E., Urbas A.M. et al. Photophysical properties of C₆₀ colloids suspended in water with Triton X-100 surfactant: Excited-state properties with femtosecond resolution // *J. Phys. Chem. A* – 2009. – V. 113, N 23. – P. 6437–6445.
41. Bensasson R.V., Bienvenue E., Dellinger M. et al. C₆₀ in model biological systems. A visible-UV absorption study of solvent-dependent parameters and solute aggregation // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, N 13. – P. 3492–3500.
42. Deguchi S., Yamazaki T., Mukai S.-a. et al. Stabilization of C₆₀ nanoparticles by protein adsorption and its implication for toxicity studies // *Chem. Res. Toxicol.* – 2007. – V. 20, N 6. – P. 854–858.
43. Shinohara N., Matsumoto T., Gamo M. et al. Is lipid peroxydation induced by the aqueous suspensions of fullerene C₆₀ in the brains of *Cyprinus carpio*? // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – V. 43, N 3. – P. 948–953.
44. Chen Y., Bothun G.D. Lipid-assisted formation and dispersion of aqueous and bilayer-embedded nano-C₆₀ // *Langmuir* – 2009. – V. 25, N 9. – P. 4875–4879.
45. Guldi D.M. Electron transfer studies in C₇₈ (C₂V'), C₇₆ (D₂), C₇₀ (D_{5h}), and C₆₀ (I_h) surfactant aqueous solutions // *J. Phys. Chem. B* – 1997. – V. 101, N 46. – P. 9600–9605.
46. Šaponjić Z.V., Nedeljković J.M., Dimitrijević M.M. Charge-transfer reactions of C₆₀ in surfactant-based complex fluid media // *Chem. Phys. Lett.* – 1997 – V. 277. – P. 335–339.
47. Tabata Y., Murakami Y., Ikeda Y. Photodynamic effect of polyethylene glycol-modified fullerene on tumor // *Jpn. J. Cancer Res.* – 1997 – V. 88, N 11. – P. 1108–1116.
48. Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K. et al. Solubilization of fullerenes into water with polyvinylpyrrolidone applicable to biological tests // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1994. – P. 517–518.
49. Ungurenasu C., Airinei A. Highly stable C₆₀/Poly(vinyl pyrrolidone) charge-transfer complexes afford new predictions for biological application of underivatized fullerenes // *J. Med. Chem.* – 2000 – V. 43, N 16. – P. 3186–3188.

50. Lyon D.Y., Adams L.K., Falkner J.C., Alvarez P. J.J. Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size // *Environ. Sci. Technol.* – 2006 – V. 40, N 14. – P. 4360–4366.
51. Литвинова Л.С., Грибанов А.В., Мокеев М.В., Згонник В.Н. Физикохимические свойства водорастворимых композитов C₆₀-углевод // *Журн. прикл. химии* – 2004 – Т. 77, № 3. – С. 445–447.
52. Andersson T., Nilsson K., Sundahl M. et al. C₆₀ embedded in γ -cyclodextrin: a water-soluble fullerene // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. – P. 604–606.
53. Ikeda A., Hatano T., Kawaguchi M. et al. Water soluble [60]fullerene-cationic homoacalix[3]arene complex which is applicable to the photocleavage of DNA // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 1403–1404.
54. Sayes C.M., Fortner J.D., Guo W. et al. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes // *Nano Letters* – 2004. – V. 4, N 10. – P. 1881–1887.
55. Espinasse B., Hotze E.M., Wiesner M.R. Transport and retention of colloidal aggregates of C₆₀ in porous media: effects of organic macromolecules, ionic composition, and preparation method // *Environ. Sci. Technol.* 2007. – V. 41, N 21. – P. 7396–7402.
56. Guldi D.M., Hungerbühler H., Asmus K.D. Radiolytic reduction of water-soluble fullerene clusters // *J. Phys. Chem. A* – 1997. – V. 101, N 10. – P. 1783–1786.
57. Guldi D.M. Capped fullerenes: Stabilization of water-soluble fullerene monomers as studied by flash photolysis and pulse radiolysis // *J. Phys. Chem. A* – 1997. – V. 101, N 21. – P. 3895–3900.
58. Felder D., Guillon D., Levy R. et al. A water soluble methanofullerene derivative: synthesis, micellar aggregation in aqueous solutions, and incorporation in sol-gel glasses for optical limiting application // *J. Mater. Chem.* – 2000 – V. 10. – P. 887–892.
59. Tsao C.-S., Lin T.-L., Jeng U.-S. Study of the aggregation of fullerene-based ionomers in water solutions using small angle neutron scattering and small angle X-ray scattering // *J. Phys. Chem. Solids* – 1999 – V. 60. – P. 1351–1353.
60. Brant J., Lecoanet H., Hotze M., Wiesner M. Comparison of electrokinetic properties of colloidal fullerenes (n-C₆₀) formed using two procedures // *Environ. Sci. Technol.* – 2005 – V. 39, N 17. – P. 6343–6351.
61. Espinasse B., Hotze E.M., Wiesner M.R. Transport and retention of colloidal aggregates of C₆₀ in porous media: Effect of organic macromolecules, ionic composition, and preparation method // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41, N 21. – P. 7396–7402.
62. Yang J., Wang Y., Rassat A. et al. Synthesis of novel highly water-soluble 2:1 cyclodextrin/fullerene conjugates involving the secondary rim of β -cyclodextrin // *Tetrahedron* – 2004. – V. 60. – P. 12163–12168.
63. Тимофеева Г.И., Кулешова Е.Ф., Романова В.С. Зависимость степени ассоциации водорастворимых аминокислот и пептидных производных фуллерена[60] от pH и ионной силы раствора. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1997. – № 3. – С. 493–496.
64. Sun Y.-P., Liu B., Moton D.K. Preparation and characterization of a highly water-soluble pendant fullerene polymer // *Chem. Commun.* – 1996. – P. 2699–2700.
65. Scrivens W.A., Tour J.M., Creek K.E., Pirisi L. Synthesis of ¹⁴C-labeled C₆₀, its suspension in water, and its uptake by human keratinocytes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116, N 10. – P. 4517–4518.
66. Deguchi S., Algarova R.Z., Tsujii K. Stable dispersions of fullerenes C₆₀ and C₇₀ in water. Preparation and characterization // *Langmuir* – 2001. – V. 17, N 19. – P. 6013–6017.
67. Duncan L.K., Jinschek I.R., Vikesland P.J. C₆₀ Colloid formation in aqueous systems: Effects of preparation method on size, structure, and surface charge // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – V. 42, N 1. – P. 173–178.
68. Xie B., Xu Z., Guo W., Li Q. Impact of natural organic matter on the physicochemical properties of aqueous C₆₀ nanoparticles // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – V. 42, N. 8. – P. 2853–2859.
69. Kato H., Nakamura A., Takahashi K., Kinugasa S. Size effect on UV-Vis absorption properties of colloidal C₆₀ particles in water // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 4946–4948.
70. Brant J., Lecoanet H., Wiesner M.R. Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems // *J. Nanopart. Res.* – 2007. – V. 7. – P. 545–553.

71. Dhawan A., Taurozzi J.S., Pandey A.K. *et al.* Stable colloidal dispersions of C₆₀ fullerenes in water: Evidence for genotoxicity // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – V. 40, N 23. – P. 7394–7401.
72. Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M. *et al.* On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – P. 1281–1282.
73. Chen K.L., Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309. – P. 126–134.
74. Chen K.L., Elimelech M. Relating colloidal stability of fullerene (C₆₀) nanoparticles to nanoparticle charge and electrokinetic properties // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – V. 43, N 19. – P. 7270–7276.
75. Scharff P., Rish K., Carta-Abelmann L. *et al.* Structure of C₆₀ fullerene in water: Spectroscopic data // *Carbon* – 2004. – V. 42, N 5-6. – P. 1203–1206.
76. Khokhryakov A.O., Avdeev M.V., Aksenov V.L., Bulavin L.A. Structural organization of colloidal solution of fullerene C₆₀ in water by data of small angle neutron scattering // *J. Mol. Liq.* – 2006. – V. 127. – P. 73–78.
77. Avdeev M.A., Khokhryakov A.A., Tropin T.V. *et al.* Structural features of molecular-colloidal solutions of C₆₀ fullerenes in water by small-angle neutron scattering // *Langmuir.* – 2004. – V. 20, N 11. – P. 4363–4368.
78. Wei X., Wu M., Qi L., Xu Z. Selective solution-phase generation and oxidation reaction of C₆₀ⁿ⁻ (n = 1,2) and formation of an aqueous colloidal solution of C₆₀ // *Perkin Trans. 2.* – 1997. – P. 1389–1393.
79. Cheng X., Kan A.T., Thomson M.B. Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C₆₀ fullerene // *J. Chem. Eng. Data* – 2004 – V. 49, N 3. – P. 675–683.
80. Jakubczyk D., Derkachov G., Bazhan W. *et al.* Study of microscopic properties of water fullerene suspensions by means of resonant light scattering analysis // *J. Phys. D: App. Phys.* – 2004. – V. 37. – P. 2918–2924.
81. Ma X., Bouchard D. Formation of aqueous suspensions of fullerenes // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – V. 43, N 2. – P. 330–336.
82. Mrzel A., Mertelj A., Omerzu A. *et al.* Investigation of encapsulation and solvatochromism of fullerenes in binary solvent mixtures // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, N 51. – P. 11256–11260.
83. Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Bordyuh A.B., Dovbeshko G.I. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C₆₀ fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 364. – P. 8–17.
84. Lovern S.B., Strickler J.R., Klaper R. Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticles suspensions (Titanium dioxide, nano-C₆₀, and C₆₀HxC₇₀Hx) // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41, N 12. – P. 4465–4470.
85. Hou W.-C., Jafvert C. T. Photochemical transformation of aqueous C₆₀ clusters in sunlight // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – V. 43, N 2. – P. 362–367.
86. Labille J., Masion A., Ziarelli F. *et al.* Hydration and Dispersion of C₆₀ in Aqueous Systems: The Nature of Water-Fullerene Interactions // *Langmuir.* – 2009. – V. 25, N 19. – P. 11232–11235.
87. Клочков В.К. Властивості фуллерена C₆₀ у водних розчинах та його взаємодія з катіонними барвниками: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04. – Харків, 2000. – 18 с.
88. Карякина Э.Л., Клочков В.К., Андриевский Г.В., Мчедлов-Петросян Н.О. Электронномикроскопическое исследование коллоидных растворов фуллерена C₆₀ // *Вестник Харьковского университета. Химия.* – 1998. – № 2. – С. 261–262.
89. Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Karyakina E.L., Mchedlov-Petrosyan N.O. Studies of aqueous colloidal solutions of fullerene C₆₀ by electron microscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 300. – P. 392–396.
90. Labille J., Brant J., Villieras F. *et al.* Afinity of C₆₀ Fullerenes with Water // *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* – 2006 – V. 14, N 2–3. – P. 307–314.
91. Дубок В.А., Брик О.Б., Шинкарук О.В. *та ін.* Фізико-хімічні основи синтезу біокерамічних структурованих матеріалів із керованою біоактивністю для відтворення функцій кісток і інших органів // *ФОН: Хімія та наукові основи перспективних технологій.* – Київ: Академперіодика, 2005. – С. 239–259.
92. Тарасевич Ю.И. Современное состояние и перспективы развития учения о гидрофильности дисперсных систем // *Теорет.*

- эксперим. химия – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 100–115.
93. Kawamura H., Oseido H. Surface free energy of various fullerene derivative films determined by contact angles of liquid droplets // Nanostructure and Function of Fullerenes, carbon Nanotubes, and Related materials: 214th ECS Meet. Abstr. (12-17 Oct., 2008). – Abstr. N 2720.
94. Мchedlov-Петросян Н.О., Клочков В.К., Андриевский Г.В. и др. Взаимодействие полиметиновых красителей с частицами гидрозоля фуллерена C₆₀ // Журн. научн. прикл. фотографии и кинематографии. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 3–12.
95. Mchedlov-Petrosyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V. et al. Interaction between Cationic Dyes and Colloidal Particles of C₆₀ Hydrosol // Mendeleev Commun. – 1999. – N 2. – P. 63–65.
96. Mchedlov-Petrosyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V., Ishchenko A.A. Interaction between Colloidal Particles of C₆₀ Hydrosol and Cationic Dyes // Chem. Phys. Lett. – 2001 – V. 341, N 3-4. – P.237–244.
97. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
98. Барбой В.М., Глазман Ю.М. О коагуляции лиофобных зольных смесями электролитов // Исследования в области поверхностных сил. – М.: Наука, 1967. – С. 207–218.
99. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces. – London: Academic Press Ltd., 1992. – 450 p.
100. Chen K.L., Smith B.A., Ball W.P., Fairbrother D.H. Assessing the colloidal properties of engineering nanoparticles in water: case studies from fullerene C₆₀ nanoparticles and carbon nanotubes // Environ. Chem. – 2010. – V. 7. – P. 10–27.

Поступила 01.03.2010, принята 18.03.2010

Розчини фуллерену C₆₀: колоїдний аспект

М.О. Мchedlov-Петросян

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
пл. Свободи 4, Харків 61077, Україна, mchedlov@univer.kharkov.ua

Огляд присвячено розчинам фуллерену C₆₀. Фуллерени схильні до створення агрегатів не лише у воді, але й у “поганих” і навіть у “добрих” органічних розчинниках. Оскільки є підстави окрему молекулу C₆₀ розглядати вже як колоїдну (субколоїдну) частинку, припускається, що практично будь-яким розчинам фуллеренів (а не тільки водним) у тій чи іншій мірі притаманні колоїдні властивості. Розглянуті засоби одержання та властивості водорозчинних форм фуллеренів, здебільшого – нанорозмірних дисперсій немодифікованого фуллерену C₆₀. На гідрозолях C₆₀ вдається спостерігати всі класичні колоїдно-хімічні ефекти, що є типовими для ліофобних дисперсій. Обговорено природу негативного заряду частинок та причини агрегативної стійкості дисперсій.

Fullerene C₆₀ Solutions: Colloid Aspect

N.O. Mchedlov-Petrosyan

Karazin Kharkov National University
4, Svobody sq., Kharkov 61077, Ukraine, mchedlov@univer.kharkov.ua

This review is devoted to the solutions of C₆₀ fullerene. Fullerenes are inclined to aggregate formation not only in water but also in ‘poor’ and even in ‘good’ organic solvents. For some reasons, the single C₆₀ molecule can be considered as a colloidal (sub-colloidal) particle. Therefore, not only aqueous but practically any solution of fullerene possess colloidal properties. The methods of preparation of water-soluble fullerenes, mainly of non-modified C₆₀, are considered. With the C₆₀ hydrosols, all the classical colloid-chemical effects, typical for lyophobic dispersions, can be observed. The nature of the negative charge of the particles and the reasons for their aggregative stability are discussed.