

О РОЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ПРОЦЕССАХ РАСТВОРЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Аникина Н.С.*, Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Кривущенко О.Я.

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Лаборатория №67,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

* Fax: 38 (044) 424-0381, E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

Обзор литературных данных, относящихся к исследованию растворимости фуллерена C₆₀, показал, что заметное растворение фуллерена C₆₀ наблюдается во многих растворителях, относящихся к различным классам органических соединений. Растворимость C₆₀ в растворителях, имеющих различную химическую природу, интерпретируется во многих работах согласно старинного, найденного на опыте, правила - "подобное растворяется в подобном". В качестве фактора подобия рассматриваются различные физико-химические свойств веществ [1, 2].

Теоретический анализ экспериментальных данных показывает, что межмолекулярные взаимодействия имеют в основном электростатическую природу и энергия их взаимодействия с растворяемой молекулой зависит от распределения электронной плотности взаимодействующих молекул. В основном исследуются главные вклады в суммарное взаимодействие между молекулами:

1. взаимодействие отталкивания ($U_{от.}$);
2. прямое электростатическое взаимодействие ($U_{эл.}$);
3. индукционное взаимодействие ($U_{инд.}$);
4. дисперсионное взаимодействие ($U_{дисп.}$);
5. взаимодействие, обусловленное переносом заряда, т.е. перераспределением электронной плотности между взаимодействующими молекулами ($U_{пер.}$).

Взаимодействие с переносом заряда может осуществляться между молекулами, обладающими донорно-акцепторными свойствами. Чтобы молекулы могли быть донорами зарядов, они должны обладать малой энергией ионизации. Существует два таких случая: π -электроны в сопряженных электронных системах и локализованная не поделенная пара, или n -электроны, как например, в атомах азота, кислорода и серы.

Донорно-акцепторным взаимодействиям посвящена обширная литература [3-5, 6]. Проводятся широкие исследования донорно-акцепторных свойств веществ, применяемых в качестве растворителей. Установлено [5], что вещества, обладающие высокими донорными

свойствами, являются хорошими растворителями веществ-акцепторов электронов.

Изучение химических свойств фуллеренов показало, что молекул фуллерена C₆₀ является хорошим акцептором электронов [7]. Исследован ряд молекулярных комплексов, в которых роль акцептора электронов выполняют молекулы C₆₀ [8-11,15]. В связи с этим представлялось интересным выяснить природу веществ, растворяющих фуллерен C₆₀. В частности, хотелось определить являются ли они донорами электронов, и существует ли корреляция между величиной растворимости C₆₀ и донорной способностью молекул растворителя. Это могло бы указывать на возможность существования донорно-акцепторных взаимодействий между молекулами растворителя и C₆₀.

Проведенный анализ литературных данных по растворимости фуллеренов [1,12-14] показал, что получено большое количество результатов по растворимости C₆₀ в ароматических углеводородах. В настоящее время донорные свойства ароматических углеводородов не вызывают сомнений [6].

Экспериментально доказано, что ароматические углеводороды с гетероатомами, например, с азотом, серой или кислородом, которые могут действовать как n -доноры, могут образовывать молекулярные комплексы и n - σ -типа [16]. Установлено, что существует обратная зависимость между донорной способностью ароматического соединения и его потенциалом ионизации [17].

В работе [17] было установлено, что донорная способность ароматической молекулы связана с числом метильных заместителей, присоединенных к циклу. Однако, согласно литературным данным по растворимости фуллерена C₆₀ в ксилолах, содержащих от 1 до 3-х метильных групп в бензольном кольце нет простой зависимости между растворимостью C₆₀ и количеством метильных групп в кольце. На приведенных рисунках даны величины растворимости фуллерена C₆₀ в ксилолах и соответствующие им расположения метильных групп в бензольном кольце.

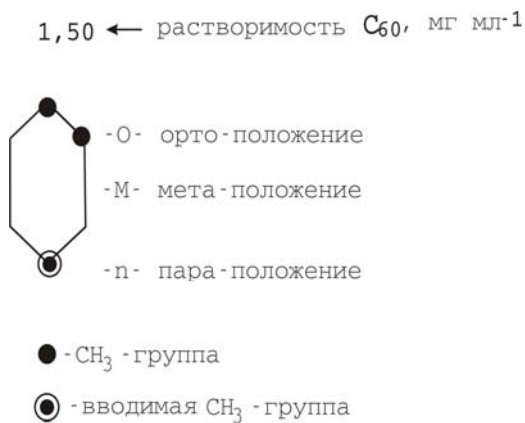


Рис. 1.

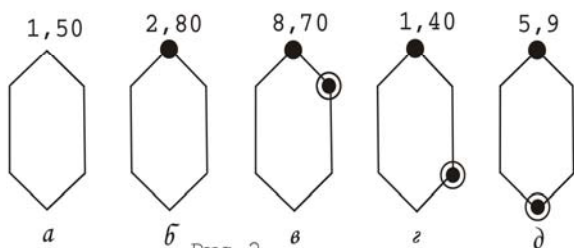


Рис. 2.

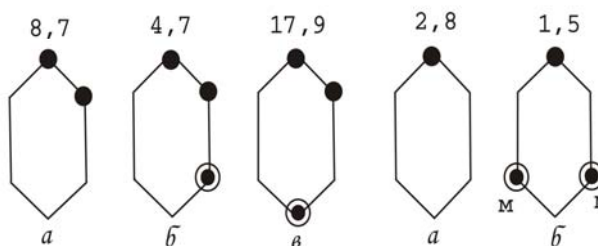


Рис. 3.

Рис. 4.

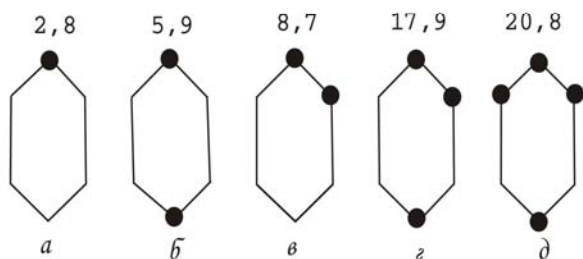


Рис. 5.

Из рис. 2 а, б видно, что при введении одной метильной группы в бензольное кольцо растворимость фуллерена C_{60} увеличилась практически в два раза. При введении второй группы CH_3 растворяющая способность диметилбензолов увеличивается относительно растворяющей способности толуола (рис.2 в,д). Увеличение происходит, примерно, в три и два раза, если метильные группы вводятся, соответственно, в о- и п- положения. При введении группы CH_3 в м- положение эффект «метильной группы» исчезает: растворимость C_{60} при этом такая же, как в бензоле (рис. 2 а, г). Из данных приведенных на рис. 3, видно, что при введении третьей группы CH_3 в бензольное кольцо повторяется такая же закономерность, как

и при введении 2-ой метильной группы. Это происходит не только на качественном, но и на количественном уровне. Третья метильная группа в п-положении повышает растворимость C_{60} примерно в 2 раза (рис. 3 а, в), а введение третьей группы CH_3 в м-положение (рис. 3 б), уменьшает растворимость C_{60} приблизительно в 2 раза.

Если два водорода толуола, находящиеся в м- положениях, замещаются метильными группами (рис. 4 б), то растворимость C_{60} в триметилбензоле по сравнению с растворимостью в толуоле уменьшается примерно в 2 раза (рис. 4 а, б) и становится равной растворимости в бензоле (рис. 2 а). Таким образом, анализ показал, что увеличение растворимости фуллерена C_{60} в ксилолах, с увеличением количества метильных групп в бензольном кольце, наблюдается только в тех случаях, когда метильные группы замещают атомы водорода, находящиеся в о- и п- положениях см. рис. 5 а, б, в, г, д. Между способностью метильных групп, находящихся в о- и п- положениях, активировать растворяющую способность ксилолов, прослеживается аналогия с их положительным мезомерным эффектом. Если растворение C_{60} в ксилолах рассматривать в рамках донорно-акцепторных взаимодействий, то такая аналогия является закономерной, т. к. увеличение количества групп CH_3 в бензольном кольце, в соответствии с закономерностями положительного мезомерного эффекта, увеличивает электронную плотность в о- и п-положениях, т.е увеличивает электронодонорную способность бензольного кольца и его растворяющую способность [5].

Если в бензольное кольцо введен заместитель с отрицательным мезомерным эффектом (к ним относятся альдегидная группа, CN , NO_2 , и др.) увеличение электронной плотности происходит в м- положении и растворимость фуллерена C_{60} в таких производных, как хлорбензол, бензонитрил, нитробензол становится в несколько раз меньше, чем в бензоле (см. таблицу) [15-36].

Установленная зависимость растворяющей способности производных ароматических углеводородов от их электронодонорной способности позволяет рассматривать растворение C_{60} в этих углеводородах, как донорно-акцепторное взаимодействие с образованием комплексов с переносом заряда. На образование комплексов с переносом заряда в углеводородных растворах C_{60} свидетельствует яркая фиолетовая окраска этих растворов. Яркая окраска является одним из характерных признаков образования комплексов с переносом заряда.

Таблица

Количество заместителей	Растворитель	Мезомерный эффект	Растворимость фуллерена C ₆₀ мг мл ⁻¹	Литература
1	бензол	-	1,50	[13]
1	толуол	положительный	2,80	[13]
1	йодбензол	положительный	2,10	[13]
1	бромбензол	положительный	2,80	[13]
1	хлорбензол	положительный	5,70	[13]
1	бензонитрид	отрицательный	0,41	[1]
1	бензальдегид	отрицательный	0,42	[2]
1	нитробензол	отрицательный	0,80	[1]
2	орто-нитротолуол	отрицательный	2,43	[2]
2	мета-нитротолуол	отрицательный	2,36	[2]

Литература

- Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
- Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV, The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
- Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase, Extended Abstracts, An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society, 196-8, 2004,
- Isayev KB, Schur DV, Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon
- Zaginaichenko Svetlana Yu, Schur Dmitry V, Matysina Zinaida A, The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials, Carbon, 41, 7, 1349-1355, 2003, Elsevier
- Shul'ga YuM, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga NYu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV, On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/Interperiodica
- Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV, Hydrogen solubility in alloys under pressure, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon
- Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu, Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, International journal of hydrogen energy, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier
- Nikolski KN, Baturin AS, Bormashov VS, Ershov AS, Kvacheva LD, Kurnosov DA, Muradyan VE, Rogozinskiy AA, Schur DV, Sheshin EP, Field emission investigation of carbon nanotubes doped by different metals, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 123-130, 2004, Springer Netherlands
- Schur DV, Lavrenko VA, Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, Vacuum, 44, 9, 897-898, 1993, Pergamon
- Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB, Phase transformations in metals hydrides, Hydrogen energy progress, 2, 1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA
- Zaginaichenko SYu, Matysina ZA, Schur DV, The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon
- Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Lobodyuk Oleksander O, Onipko Oleksiy, Hydrogen storage in carbon nanostructures, International Symposium on Optical Science and Technology, 197-206, 2002, International Society for Optics and Photonics
- Матысина ЗА, Загинайченко СЮ, Щур ДВ, Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах, 2006, Laboratory 67
- Lytvynenko, Yu M, Schur, DV, Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, Renewable energy, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon
- Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Baranowski, Bogdan, Shpak, Anatoliy P, Skorokhod, Valeriy V, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003, 172, 2006, Springer Science & Business Media
- Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Trefilov, VI, Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides, 82, 2002, Springer Science & Business Media
- N.S. Anikina, S.Y. Zaginaichenko, M.I. Maistrenko, AD Zolotareno, G.A. Sivak, D.V. Schur, L.O. Teslenko. Spectrophotometric Analysis of C 60 and C 70 Fullerenes in the Toluene Solutions / Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials // 2004, V. 172 NATO Science Series II. - P. 207-216
- Чеховский А.А., Загинайченко С.Ю. Подсосонный В.И., Адеев В.М., Дубовой А.Г., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А.,

Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М. Электросинтез фуллеритов / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 214-218 (4-8 июня 2002 г., Минск).

20. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. Особенности процессов дугового синтеза углеродных наноматериалов. / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 121.

21. Залуцкий В.П., Дубовой А.Г., Щур Д.В., Золотаренко А.Д. Рентгеноструктурный метод исследования и диагностики углеродных наносистем / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 372.

22. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. К вопросу дугового синтеза углеродных наноматериалов / Сб. тезисов 3-ей Межд. конф-ции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», М.: Изд. МГУ, 2004, С.110.

23. В.М., Коваль А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Ориентированные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 204-207 (4-8 июня 2002 г., Минск).

24. Каверина С.Н., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Матысина З.А., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Получение углеродных нанотрубок, заполненных переходными металлами / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 208-211 (4-8 июня 2002 г., Минск).

25. Каверина С.Н., Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Золотаренко А.Д. Заполнение углеродных нанотрубок переходными металлами / Материалы 1-ой Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 17-19 октября 2002 г., Москва: Изд. Ратмир-Вест, 2002, С. 213.

26. Савенко А.Ф., Боголепов В.А., Каверина С.Н., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Пишук В.К. Метод синтеза спиралеподобных углеродных нанотрубок / Труды 8-ой Международной конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", Судак, Крым, Украина, сентябрь 14-20, 2003, С. 416-417.

27. Куцый В.Г., Золотаренко А.Д., Боголепов В.А., Щур Д.В., Лысенко Е.А. Углерод-марганцевый электрод на основе наноструктурного углерода для

источников тока / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 120.

28. Симановский А.П., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Щур Д.В. Синтез углеродных наноматериалов плазменнотермическим методом / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 127.

29. Майстренко М.И., Аникина Н.С., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Сивак Г.А., Щур Д.В., Определение коэффициентов экстинкции растворов C₆₀ и C₇₀ с помощью эвм, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 598-599, 2003

30. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В., Щур Д.В., Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ спектрофотометрическим методом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 620-621, 2003

31. Золотаренко А.Д., Савенко А.Ф., Антропов А.Н., Майстренко М.И., Никуленко Р.Н., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Скороход В.В., Щур Д.В., Степанчук А.Н., Бойко П.А., Влияние природы материала стенки реактора на морфологию и структуру продуктов дугового распыления графита, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 424-425, 2003

32. Щур Д.В., Астратов Н.С., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Защита ценных бумаг с помощью фуллеренов, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 832-833, 2003

33. Янкович В.Н., Золотаренко А.Д., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Особенности использования люминофоров в источниках света с холодным катодом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 853, 2003,

34. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, Т.И. Шапошникова, И.В. Ляху, Л.И. Копылова, А.Д. Золотаренко, Использование фуллеренов для защиты ценных бумаг, Труды VII Международной Конференции НАНСИС-2004, 124, 2004

35. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, И.В. Ляху, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.Д. Золотаренко, Введение фуллеренов в ценные бумаги, Труды Международной Конференции Углеродные фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, Москва, Россия, 46, 2004

36. D.V. Schur, S.Yu. Zaginichenko, A.F. Savenko, V.A. Bogolepov, S.N. Koverina, A.D. Zolotarenko, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004