

ПОЛИТЕРМИЧЕСКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ В ВЫСШИХ ИЗОМЕРНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ

© К.Н.Семенов, О.В.Арапов, А.К.Пяртман, В.А.Кескинов,
В.В.Лищук, Н.А.Чарыков, Н.И.Алексеев

Санкт-Петербургский государственный университет
ЗАО «Инновации Ленинградских институтов и предприятий», Санкт-Петербург,
Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Поступило в Редакцию 25 июля 2006 г.

Изучена растворимость индивидуальных фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также фуллереновой смеси, обогащенной высшими фуллеренами (C_{60} – 38,8%, C_{70} – 33,0, C_{76} – 78–5,6, C_{84} – 8,6, C_{90} – 2,6, C_{96} – 3,3) в высших изомерных карбоновых кислотах в интервале 20–80 °С; приведены и охарактеризованы соответствующие политермы растворимости.

Данная статья является продолжением цикла работ, начатых ранее [1], и посвящена изучению полимермической растворимости индивидуальных фуллеренов (C_{60} и C_{70}), а также обогащенной фуллереновой смеси, обогащенной высшими фуллеренами (C_{60} – 38,8%, C_{70} – 33,0, C_{76-78} – 5,6, C_{84} – 8,6, C_{90} – 2,6, C_{96} – 3,3) в высших изомерных карбоновых кислотах (ВИКК). Интерес к подобного рода исследованиям продиктован поиском эффективных предхроматографических методов разделения и обогащения фуллеренов.

В настоящее время актуальность приобретает разработка технологии экстракционного разделения и очистки фуллереновых компонентов [2], основанного на различиях в их растворимости последних (прежде всего C_{60} и C_{70} в ароматических растворителях), как способ более или менее полного предхроматографического разделения. Следует отметить крайнюю необходимость в получении экспериментальных данных о полимермической растворимости не только для бинарных систем типа C_{60} или C_{70} –растворитель (ароматический – бензол, толуол, *o*-ксилол, 1,2-дихлорбензол или неароматический – CCl_4 , гексан), имеющих в литературе [3–9] в ограниченном количестве, но также данных о взаимной растворимости двух различных фуллеренов в одном растворителе или индивидуального фуллерена в смеси растворителей. Существенной особенностью имеющих литературных сведений является отсутствие полимермических зависимостей растворимости для тройных систем типа C_{60} – C_{70} –растворитель, которые в свою очередь являются наиболее значимыми при выборе экстракционных систем. Единственным исключением является работа [1], в которой изучены диаграммы растворимости в системах C_{60} – C_{70} –толуол при 25 °С и C_{60} – C_{70} –*o*-ксилол при 80 °С.

Анализ имеющихся данных о растворимости индивидуальных фуллеренов (C_{60} , C_{70}) в органических растворителях при комнатной температуре позво-

ляет выявить следующие закономерности [4, 7, 8, 10–13]:

1. Растворимость фуллеренов (C_{60} , C_{70}) имеют один порядок величины, но могут в несколько раз отличаться друг от друга, именно на этом свойстве, как уже упоминалось выше, может быть основан один из наиболее эффективных способов разделения фуллереновой смеси, получаемой в результате синтеза фуллеренов.

2. Фуллерены практически нерастворимы в полярных растворителях и малорастворимы в ациклических предельных углеводородах, причем для последних отмечена закономерность возрастания растворимости при увеличении числа углеродных атомов, что в свою очередь указывает на несущественную роль сольватационного механизма растворения.

3. Наибольшая растворимость фуллеренов наблюдается в таких растворителях, для которых величина удельной энтальпии растворения, отнесенной к объему молекулы растворителя, близка к соответствующему значению для молекулы фуллерена. Примером подобного рода растворителей могут служить ароматические углеводороды и их производные.

Влияние внешних параметров (в частности, температуры) на растворимость проявляется по-разному для индивидуальных фуллеренов, о чем свидетельствуют соответствующие полимермические зависимости [4, 8, 13]. Для C_{60} , в отличие от C_{70} имеет место немонотонная зависимость растворимости от температуры в ряде растворителей (CS_2 , *o*-ксилол, толуол и т.п.), при этом нисходящая ветвь растворимости объясняется термическим распадом ассоциатов – сольватов C_{60} , который сопровождается увеличением энергии взаимодействия молекул фуллеренов с молекулами растворителя и соответственно смещением фазового равновесия в направлении твердой фазы. В работе [14] исследован аномальный эффект резкого увели-

чения растворимости C_{60} с ростом давления при 298.2 К, хотя она обычно падает для молекулярных кристаллов. Такое значительное различие в зависимостях растворимости фуллеренов от внешних условий указывает на сложный характер явления растворимости и, в частности, на возможность существования нескольких различных конкурирующих механизмов растворения последних.

В качестве экстрагента фуллеренов в данной работе были выбраны ВИКК, которые представляет собой смесь α , α^1 -разветвленных высших изомерных карбоновых кислот с углеводородной цепочкой C_9 – C_{11} . Следует отметить, что экстракционные свойства карбоновых кислот (ВИКК) слабо зависят от длины цепи углеводородного радикала кислоты, поэтому в технологической практике [в частности, при разделении редкоземельных металлов(III)] используют не индивидуальные кислоты, а их смеси [15].

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовались фуллерены C_{60} и C_{70} чистотой 99.9 и 99 мас% соответственно с основными определяемыми примесями C_{70} в C_{60} и C_{60} в C_{70} около 0.1 мас%, смесь, обогащенную тяжелыми фуллеренами (C_{60} – 38.8%, C_{70} – 33.0, C_{76-78} – 5.6, C_{84} – 8.6, C_{90} – 2.6, C_{96} – 3.3), производства ЗАО «ИЛИП» (Санкт-Петербург), *o*-ксилол (ч.д.а.), а также техническую смесь ВИКК.

Высшие изомерные карбоновые кислоты очищали многократной промывкой соляной кислотой для удаления примесей металлов. Контроль чистоты *o*-ксилола проводили спектрофотометрическим методом, а также по данным о показателе преломления на рефрактометре ИКР-20 ($n^{20}=1.5054$).

Экспериментальное изучение растворимости в интервале температур 20–80°C проводилось методом изотермического насыщения. Первоначально были приготовлены растворы C_{60} в ВИКК, C_{70} в ВИКК, а также раствор, содержащий обогащенную фуллереновую смесь в ВИКК (во всех случаях был взят значительный избыток фуллеренов). Затем растворы подвергали насыщению в термостатирующем шейкере (точность термостатирования $\pm 0.05^\circ\text{C}$) в течение 8–10 ч при каждой температуре. Предварительные эксперименты показали, что этого времени достаточно для установления равновесия в рассматриваемой системе (ВИКК–фуллерены). Для анализа растворы отделяли от твердой фазы фильтрованием на фильтре Шотта (пористость 16).

Определение концентраций после каждого этапа насыщения фуллеренами C_{60} и C_{70} проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Spectord-32 при длинах волн $\lambda=335.5$ и 472.0 нм. Для осуществления анализа отбирали аликвоты растворов

индивидуальных фуллеренов (C_{60} и C_{70}), а также обогащенной фуллереновой смеси в ВИКК и разбавляли *o*-ксилолом, во всех случаях в качестве раствора сравнения выступал ВИКК в *o*-ксилоле того же разбавления, что и анализируемые пробы. Подобная методика анализа продиктована значительными сложностями извлечения фуллеренов из растворов ВИКК, в частности высокой температурой кипения (около 250°C) ВИКК. Расчет концентраций проводили используя эмпирические формулы, которые были получены для растворов в *o*-ксилоле [16]:

$$c(C_{60})=13.10(D_{335} - 1.808D_{472}), \quad (1)$$

$$c(C_{70})=42.51(D_{472} - 0.0081D_{335}), \quad (2)$$

где D_{335} , D_{472} – оптические плотности растворов, отнесенные к толщине поглощающего слоя в 1 см; $c(C_{60})$, $c(C_{70})$ – концентрации соответствующих фуллеренов ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$).

Определение концентраций фуллереновой смеси, обогащенной высшими фуллеренами, после каждого этапа насыщения проводили методом жидкостной хроматографии высокого разрешения на жидкостном хроматографе «ЛЮМАХРОМ», (производство LUMEX, С-Петербург с детектированием по светопоглощению при длине волны 254 нм [17].

На рис. 1, 2 изображены электронные спектры поглощения индивидуальных фуллеренов, а также обогащенной фуллереновой смеси в ВИКК. Следует отметить, что в представленных спектрах не проявляются сольватохромные эффекты (не наблюдается резкого изменения оптического спектра при незначительном изменении концентрации раствора или состава растворителя), имеющие место в случае использования в качестве растворителя двухкомпонентных смесей (ацетонитрил–толуол, бензол–метанол, бензол–гексан и т.п.) и характеризующие тенденцию к образованию фуллереновых кластеров [18]. Таким образом, имеет место полная аналогия последних с соответствующими спектрами в ряду ароматических растворителей (*o*-ксилол, бензол, толуол, *o*-дихлорбензол), поэтому применение эмпирических закономерностей (1), (2) в данном случае оправданно. Подобная устойчивость спектра поглощения фуллеренов при $\lambda=335$ нм к смене растворителя наблюдается только в области разбавленных растворов, напротив, для $\lambda=472$ нм допустимы значительно более концентрированные растворы.

На рис. 3, а–в представлены полученные полимеры растворимости фуллеренов в высших изомерных карбоновых кислотах.

В случае полимеры растворимости C_{60} в ВИКК (рис. 3, а) кривая растворимости характеризуется резким подъемом и квазиплавным увеличением кон-

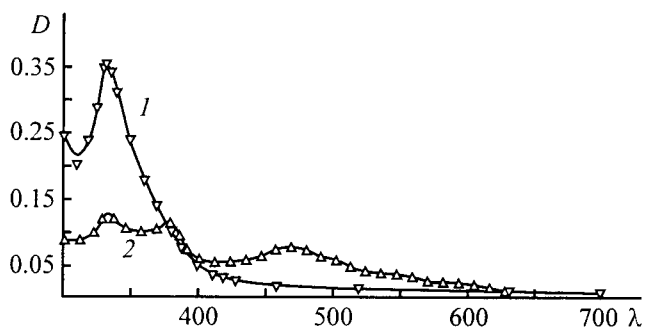


Рис. 1. Оптические спектры растворов в ВИКК индивидуальных фуллеренов C_{60} (1), C_{70} (2). Концентрация C_{60} $0.083 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, разбавление *o*-ксилом 1:21; концентрация C_{70} $0.16 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, разбавление *o*-ксилолом 1:15; раствор сравнения – ВИКК в *o*-ксилоле того же разбавления. D – оптическая плотность (отн. ед.), λ – длина волны (нм); то же для рис. 2.

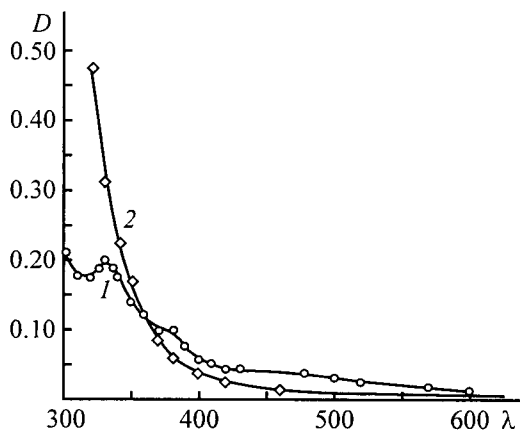


Рис. 2. Оптические спектры растворов в ВИКК смеси, обогащенной тяжелыми фуллеренами (C_{60} – 38.8%, C_{70} – 33.0, C_{76-78} – 5.6, C_{84} – 8.6, C_{90} – 2.6, C_{96} – 3.3) (1) и ВИКК (2). Концентрация $0.168 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, разбавление *o*-ксилолом 1:51, раствор сравнения – ВИКК в *o*-ксилоле того же разбавления. ВИКК в *o*-ксилоле (разбавление *o*-ксилолом 1:21, раствор сравнения – *o*-ксилол).

центрации при соответствующем повышении температуры до достижения насыщения, о чем свидетельствует образование плато на соответствующей кривой. Данный тип полимермы растворимости косвенно свидетельствует о том, что равновесной твердой фазой в этом случае является несольватированный фуллерен C_{60} (в последнем случае имеет место немонотонная температурная зависимость растворимости) [8].

Аналогичная картина наблюдается и для фуллерена C_{70} . Следует отметить, что общий ход кривой на рис. 3, б является характерным для C_{70} (температур-

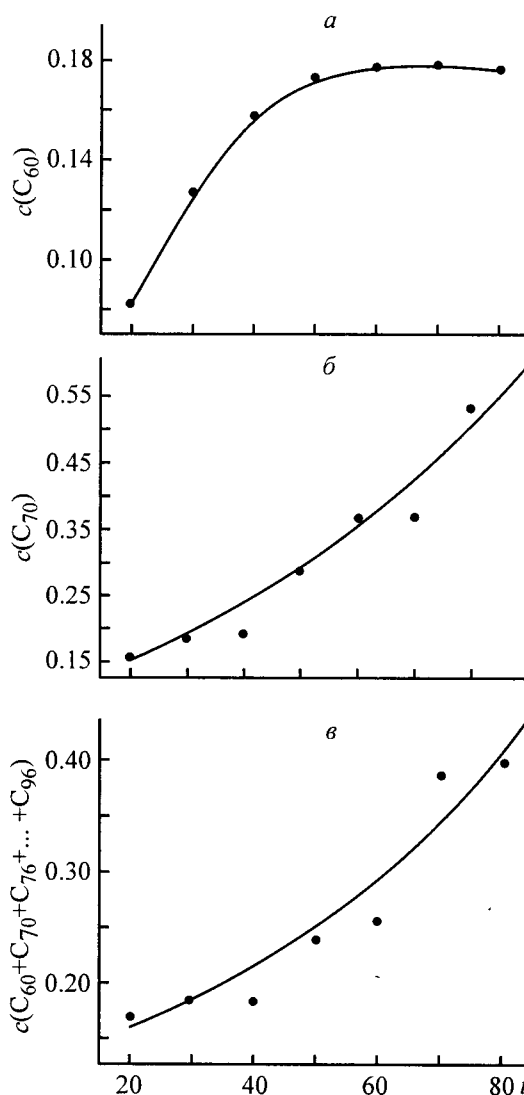


Рис. 3. Политерма растворимости в ВИКК C_{60} (а), C_{70} (б) и смеси, обогащенной тяжелыми фуллеренами (C_{60} – 38.8%, C_{70} – 33.0, C_{76-78} – 5.6, C_{84} – 8.6, C_{90} – 2.6, C_{96} – 3.3) (в). c – концентрация фуллеренов ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$), t – температура ($^{\circ}\text{C}$).

ная зависимость растворимости монотонно возрастает) и хорошо согласуется с соответствующими литературными данными [8] о полимермической растворимости в *o*-ксилольных, толуольных растворах, а также в растворах CS_2 .

Обращает на себя внимание значительно меньшая растворимость фуллерена C_{60} по сравнению с C_{70} (разница в 3 раза) в ВИКК, что обусловлено большей поляризуемостью последнего вследствие менее симметричной структуры. Рассмотрим характер межмолекулярных взаимодействий в системе ВИКК– C_{70} . В данном случае вклад в межмолекулярные взаимодействия (полярная молекула–неполярная молекула) будут вносить только индукционная и дисперсионная составляющие [19]: $U(r) = U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}}$. Дисперсионные силы возникают из-за быстрых флуктуаций

электронной плотности в молекуле, индуцирующих электрический момент у ближайшего соседа, результатами которого является взаимодействие между атомами. Индукционные силы обусловлены поляризацией молекулы C_{70} в электрическом поле, которое создается молекулой ВИКК, имеющей постоянный дипольный момент. Примечательным является то, что на подобном различии в растворимости индивидуальных фуллеренов может быть основан метод более или менее полного предхроматографического разделения фуллеренов.

Выводы

1. В результате изучения растворимости индивидуальных фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также фуллереновой смеси, обогащенной высшими фуллеренами (C_{60} – 38.8%, C_{70} – 33.0, C_{76-78} – 5.6, C_{84} – 8.6, C_{90} – 2.6, C_{96} – 3.3) в высших изомерных карбоновых кислотах в интервале 20–80°C получены и охарактеризованы соответствующие политермы растворимости.

2. Продемонстрирована сравнительно высокая растворимость легких фуллеренов в высших изомерных карбоновых кислотах, монотонно возрастающая с ростом температуры и доходящая до значений порядка 0.5 г фуллеренов/л кислот.

3. Продемонстрирована перспективность использования высших изомерных карбоновых кислот в качестве растворителя при предхроматографическом разделении легких фуллеренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы» (Государственный контракт № 02.467.11.7005 от 23 мая 2005).

Список литературы

- [1] Арапов О.В., Аксельрод Б.М., Пронкин А.А. и др. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 1. С. 35–38.

- [2] Arapov O.V., Charykov N.A., Semenov K.N. et al. // Russian J. Appl. Chem. 2006. V. 79. P. 201–205.
- [3] Ruoff R.S., Malhorta R., Huestis D.L. et al. // Nature. 1993. V. 362. N 6416. P. 140–141.
- [4] Ruoff R.S., Tse D.S., Malhorta R. et al. // J. Phys Chem. 1993. V. 97. P. 3379–3383.
- [5] Xu Z.D., Chen W.X., Wu J. et al. // Chin. Sci. Bull. 1994. V. 39. N 16. P. 1347–1350.
- [6] Chen W., Xu Z. // Fullerene Sci. Technol. 1998. V. 6. N 4. Pt 1. P. 695–705.
- [7] Heyman D. // Carbon. 1996. V. 34. N 5. P. 627–631.
- [8] Безмельницын Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // УФН. 1998. Т. 168. N 11. С. 1195–1218.
- [9] Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Степанов В. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 4. С. 735–738.
- [10] Ajie H., Alvazer M.M., Anz S.J. et al. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8630–8633.
- [11] Sivarman N., Dhamodaran R., Kallippan I. et al. // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 6077–6079.
- [12] Meier M.S., Selegue J.P. // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 1924–1926.
- [13] Jan-Chan Huang // Fluid Phase Equilibria. 2005. V. 237. P. 186–192.
- [14] Sawamura S., Nobuyuki F. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 299. N 2. P. 177–179.
- [15] Корпусов Г.В., Корпусова П.Д., Вакс Г.Л., Патрушева Е.Н. // ЖНХ. 1969. Т. 14. С. 1912–1919.
- [16] Ponomarev N., Yudovich M.E., Charykov N.A. et al. // Opt. a. Spectr. V. 88. N 2. 2000. P. 195–197.
- [17] Методика выполнения измерений массовой концентрации фуллеренов C_{60} , C_{70} и сверхтяжелых фуллеренов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. ГОСТ МВИ-0128–2004. СПб: ВНИИ-Метрологии им. Д.И.Менделеева. 2004.
- [18] Hirenda N. Ghosh, Avinash V. Sapre, Jai P. Mittal // J. PHYS. Chem. 1996. V. 100. P. 9439–9443.
- [19] Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966. 510 с.