

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.26:544.313.2–14

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСТВОРЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНО-ГРУППОВОГО МЕТОДА

© 2008 А. М. Колкер*, Н. И. Исламова

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 3 октября 2006 г.*

Проанализированы литературные данные по энергии Гиббса растворения фуллерена C₆₀ в органических растворителях различных классов. Рассчитан вклад функциональных групп молекул растворителей (—CH₃, —CH₂—, >CH—, >C<, —OH, —Ph, —Naphт и др.) в энергию Гиббса растворения фуллерена C₆₀ в рамках аддитивно-групповой модели. Обсуждено влияние функциональных групп различной химической природы на растворение.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, аддитивно-групповой метод, функциональная группа, энергия Гиббса растворения, органические растворители.

Исследование природы взаимодействия фуллерена с растворителем, выяснение роли различных взаимодействий в процессе образования раствора является актуальной проблемой химии растворов подобных полиэдрических молекул. К настоящему времени накоплен большой массив данных по растворимости фуллерена C₆₀ в органических растворителях (более 140 растворителей) [1—11]. Поэтому естественно желание исследователей систематизировать и объяснить закономерности в изменении растворимости. Очевидно, что химическая природа и молекулярная структура растворителей влияют на растворимость веществ. К настоящему времени описаны подходы [12—14], основанные на построении численных корреляций между величинами растворимости фуллерена и физико-химическими параметрами растворителей. В качестве параметров рассматривались диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, показатель преломления, мольный объем, донорная способность молекул растворителя, параметр полярности и др. Однако межмолекулярное взаимодействие растворенного вещества с растворителем зависит от типов функциональных групп, входящих в молекулу растворителя. Поэтому нами реализован метод аддитивности групп молекул растворителей для расчета энергии Гиббса растворения фуллерена C₆₀. Указанный подход расчета термодинамических характеристик веществ привлекателен ввиду его простоты, в отличие от ранее упомянутых. Обычно аддитивно-групповой метод широко применяется для описания термодинамических характеристик в рядах различных растворенных веществ в каком-либо одном растворителе. В данной работе указанный метод применен для описания эффектов среды впервые.

Суть метода заключается в том, что величина какого-либо свойства вещества рассчитывается как сумма аддитивных вкладов различных групп, входящих в молекулу. Мы оценили энергию Гиббса растворения фуллерена C₆₀ в большом количестве растворителей, представив их молекулы в виде линейной комбинации групповых составляющих молекул.

Полученное корреляционное уравнение имеет следующий вид:

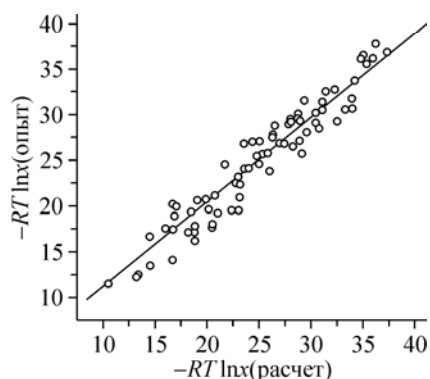
$$-RT\ln x = (38,2 \pm 1,2) + \sum_{i=1}^k A_i N_i, \quad (1)$$

* E-mail: amk@isc-ras.ru

Соотношение между экспериментально определенной [3, 5, 9—13, 59—63] и рассчитанной по уравнению (1) энергией Гиббса растворения C_{60} , кДж·моль⁻¹

где N_i — число групп вида i , входящих в молекулу растворителя; A_i — вклад в энергию Гиббса растворения от групповой составляющей; x — мольная доля фуллерена.

Экспериментальные данные по растворимости C_{60} в органических растворителях были сообщены в работах [1—10]. На рисунке приведено соотношение между экспериментально определенной энергией Гиббса растворения



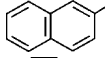


Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и расчетные значения энергии Гиббса растворения фуллерена C_{60} в органических растворителях

№	Растворитель	$-RT \ln x$ (эксп.)	$-RT \ln x$ (расчет)	№	Растворитель	$-RT \ln x$ (эксп.)	$-RT \ln x$ (расчет)
1	<i>n</i> -Пентан	34,78	31,31	38	<i>втор</i> -Бутилбензол	20,67	19,08
2	<i>n</i> -Гексан	29,14	30,45	39	<i>трет</i> -Бутилбензол	21,20	20,73
3	2-Метилпентан	31,43	31,09	40	Дибромметан	25,44	24,81
4	3-Метилпентан	30,52	31,09	41	Трибромметан	18,04	20,48
5	<i>n</i> -Гептан	28,07	29,60	42	Бромэтан	29,39	28,92
6	<i>n</i> -Октан	29,94	28,74	43	1,2-Дибромэтан	24,10	23,95
7	<i>n</i> -Нонан	29,02	27,89	44	1-Бромпропан	29,43	28,06
8	<i>n</i> -Декан	26,91	27,03	45	Бромбензол	18,92	16,91
9	<i>n</i> -Додекан	25,63	25,32	46	Бензилбромид	17,62	16,05
10	<i>n</i> -Тетрадекан	24,06	23,60	47	Диодметан	27,08	25,13
11	<i>изо</i> -Октан	29,62	28,70	48	Иодэтан	25,74	29,08
12	Бензол	20,96	23,18	49	1-Иодпропан	26,48	28,22
13	Толуол	19,27	21,02	50	2-Иодпропан	27,22	28,86
14	Этилбензол	19,60	20,16	51	Иодбензол	19,90	17,07
15	<i>о</i> -Ксилол	16,17	18,85	52	Бромхлорметан	23,78	26,11
16	<i>м</i> -Ксилол	17,80	18,85	53	Изопропилбензол	20,75	19,94
17	<i>n</i> -Ксилол	17,08	18,85	54	Фторбензол	22,38	23,18
18	1,2,3-Триметилбензол	17,44	16,68	55	1,1,2-Трихлортрифторэтан	32,57	31,38
19	1,2,4-Триметилбензол	14,11	16,68	56	ФреонТФ	30,15	30,45
20	1,3,5-Триметилбензол	20,18	16,68	57	1-Пропанол	36,41	35,07
21	<i>n</i> -Бутилбензол	19,35	18,45	58	2-Пропанол	38,07	35,70
22	1,2,3,4-Триметилбензол	16,66	14,52	59	1-Бутанол	33,79	34,21
23	1,2,3,5-Триметилбензол	13,46	14,52	60	2-Бутанол	36,16	34,85
24	1-Метилнафталин	12,45	13,36	61	1-Пентанол	30,51	33,35
25	1-Хлорнафталин	11,46	10,55	62	2-Пентанол	31,75	33,99
26	Дихлорметан	26,82	27,41	63	3-Пентанол	30,69	33,99
27	Трихлорметан	27,09	24,38	64	1-Гексанол	29,32	32,50
28	Тетрахлорметан	19,52	22,36	65	1-Октанол	28,46	30,79
29	1,2-Дихлорэтан	28,79	26,55	66	1,3-Пропандиол	40,12	37,11
30	1,1,1-Трихлорэтан	26,71	23,52	67	1,4-Бутандиол	37,71	36,25
31	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	17,64	20,50	68	1,5-Пентандиол	35,57	35,40
32	1-Хлорпропан	31,55	29,36	69	Циклогексан	29,19	28,03
33	1,2-Дихлорпропан	27,69	26,33	70	Метилциклогексан	25,79	25,86
34	1,3-Дихлорпропан	27,51	26,33	71	Этилциклогексан	24,60	25,00
35	1,2,3-Трихлорпропан	22,48	22,67	72	Хлорциклогексан	23,17	23,05
36	Хлорбензол	17,06	18,21	73	Бромциклогексан	24,45	21,75
37	1,2-Дихлорбензол	12,28	13,23	74	Циклогексилбромид	19,55	23,05

Т а б л и ц а 2

Групповые составляющие для расчета энергии Гиббса растворения фуллерена C_{60} в ряде органических растворителей (кДж·моль⁻¹)

Группа	A_i	Группа	A_i
—CH ₃	-2,17 ± 0,35		-22,69 ± 1,73
—CH ₂ —	-0,86 ± 0,15		-10,19 ± 1,26
>CH—	1,09 ± 0,62	F—	0,35
>C<	4,05 ± 0,99	Cl—	-4,98 ± 0,49
	-15,03 ± 0,91	Br—	-6,27 ± 0,67
—OH	0,73 ± 0,70	I—	-6,11 ± 0,98

фуллерена C_{60} и рассчитанной по групповым составляющим. Коэффициент корреляции 0,960, среднеквадратичное отклонение 2,02 кДж·моль⁻¹ для 74 экспериментальных значений растворимости (табл. 1).

Величины групповых составляющих для расчета энергии Гиббса растворения фуллерена C_{60} представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что при переходе от —CH₃ к группе >C< значение групповой составляющей становится более положительным. Можно предположить, что это связано с образованием более жестких пространственных структур в этом ряду. В ряду галогензаместителей от —F к —I увеличение по абсолютной величине значения составляющих свидетельствует об усилении поляризуемости растворителя, что способствует увеличению растворимости фуллерена.

Данная схема разложения на групповые составляющие не совсем корректно описывает растворение C_{60} в 2-фенилнафталине. Здесь, видимо, необходимо учитывать поправки на жесткую структуру молекулы 2-фенилнафталина. Вероятно, что 2-бензилнафталин будет обладать более сильными комплексообразующими свойствами по отношению к молекуле фуллерена.








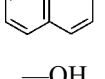


Следует также отметить, что предложенная корреляция (1) не чувствительна к изменению растворимости C_{60} в изомерных растворителях.

Значения растворимости C_{60} для 18 производных бензола (алкил-замещенные и *o*-крезол) с учетом изомерии молекул растворителей значительно улучшают корреляцию ($R^2 = 0,999$), и уравнение при этом имеет вид

$$-RT \ln x = (23,8 \pm 0,46) + \sum_{i=1}^k A_i N_i. \quad (2)$$

Т а б л и ц а 3

Групповые составляющие молекул растворителей (производные бензола) для расчета энергии Гиббса растворения C_{60} (кДж·моль⁻¹)

Группа	A_i	Группа	A_i	Группа	A_i
—CH ₃	-1,55 ± 0,23		-4,50 ± 0,34		-5,01 ± 0,46
>CH ₂	-0,003 ± 0,08		-2,87 ± 0,34		-0,91 ± 0,64
>CH—	2,85 ± 0,34		-3,59 ± 0,34		-4,11 ± 0,64
>C<	4,89 ± 0,59		-1,68 ± 0,48		-9,77 ± 0,25
	-2,81 ± 0,34		1,06 ± 0,46	—OH	13,1 ± 0,2

Величины групповых составляющих в данном случае приведены в табл. 3. Корреляция значений растворимости C_{60} в ряду отдельных групп растворителей (галогенпроизводные и спирты) не приводит к заметному улучшению описания.

Указанный подход позволяет с достаточной точностью прогнозировать свойства множества новых объектов, используя данные для сравнительно небольшого числа групп. Также изомерные различия, которые являются следствием значительных стерических эффектов, не могут быть охарактеризованы с помощью простых правил аддитивности. В то же время, хотя метод групповых составляющих не имеет однозначной физической интерпретации, он пригоден для оценки растворимости фуллерена в еще не изученных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**, N 13. – P. 3379 – 3383.
2. Ruoff R.S., Malhotra R., Huestis D.L. et al. // Nature. – 1993. – **362**. – P. 140 – 141.
3. Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I. et al. // J. Org. Chem. – 1992. – **57**, N 22. – P. 6077 – 6079.
4. Scrivens W.A., Tour J.M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – **15**. – P. 1207 – 1209.
5. Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I. et al. // Fullerene Sci. Technol. – 1994. – **2**. – P. 233 – 246.
6. Zhou X., Liu J., Jin Z. et al. // Ibid. – 1997. – **5**, N 1. – P. 285 – 290.
7. Beck M.T., Mandi G. // Ibid. – N 2. – P. 291 – 310.
8. Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A. et al. // Ibid. – N 7. – P. 1593 – 1606.
9. Beck M.T. // Pure Appl. Chem. – 1998. – **70**. – P. 1881 – 1887.
10. Islamova N.I., Kinchin A.N., Kozlov A.V., Kolker A.M. // Mend. Commun. – 2005. – **15**. – P. 86 – 87
11. Marcus Y. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 42. – P. 8617 – 8623.
12. Marcus Y., Smith A., Korobov M.V. et al. // Ibid. – 2001. – **105**, N 13. – P. 2499 – 2506.
13. Кинчин А.Н., Колкер А.М., Исламова Н.И. // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**, № 10. – С. 1772 – 1775.
14. Колкер А.М., Исламова Н.И., Кинчин А.Н., Козлов А.В. // Сб. научных трудов. – ИХР РАН, 2006. – С. 117 – 129.