

АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Васильев М.М.¹, Костюкова Л.О.²

¹Севастопольский государственный университет

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ

²Черноморское высшее военно-морское училище им. П.С. Нахимова

ул. Дыбенко, 1а, г. Севастополь, 299028, РФ; e-mail: lyudmilakostyukova@mail.ru

Поступила в редакцию: 05.10.2019

Аннотация. Проведен теоретический анализ взаимодействия биологически активного соединения фуллерена C₆₀ с органическими растворителями – 1-хлорнафталином, хлороформом и метанолом. В работе выполнены квантовомеханические расчеты исследуемых молекул в свободном состоянии и в составе 1:1 комплексов. Установлена корреляция расчетных энергий межмолекулярных взаимодействий фуллерена с молекулами растворителя и растворимостью, наблюдаемой в эксперименте.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, 1-хлорнафталин, хлороформ, метанол, комплексообразование, энергии межмолекулярных взаимодействий, растворимость.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее динамично развивающихся научных направлений является химическая физика фуллеренов – аллотропных форм углерода. В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих регулярным образом поверхности сферы или сфероида. Наиболее распространенным и детально изученным фуллереном является C₆₀, структура которого соответствует правильному усеченному икосаэдру. Поверхность C₆₀ образована двадцатью правильными шестиугольниками и двенадцатью правильными пятиугольниками. При этом каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками, а каждый шестиугольник – поочередно с тремя пятиугольниками и тремя шестиугольниками. Наряду с C₆₀, к фуллеренам относятся также молекулы C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₄ и др., характеризующиеся более низкой симметрией и большим числом шестиугольников на поверхности. Таким образом, фуллерены составляют уникальный класс молекул с замкнутой двумерной структурой. Изучение поведения фуллеренов в растворах имеет как фундаментальное, так и прикладное значение [1].

Фундаментальный интерес к этому вопросу вызван прежде всего тем, что фуллерены являются единственной из трех известных в настоящее время аллотропных модификаций углерода (наряду с графитом и алмазом), которая обладает заметной растворимостью в широком классе органических растворителей. Такая особенность обусловлена необычной структурой фуллеренов, которая, в отличие от других модификаций углерода, не имеет острых выступов и «висящих» связей, имеющих повышенную химическую активность. Это приводит к весьма слабому взаимодействию молекул фуллерена между собой в кристалле и, таким образом, способствует растворению фуллеренов в органических растворителях, структура молекул которых содержит ароматические шестичленные кольца углерода, по форме близкие элементам поверхностной структуры фуллеренов. Экзотическая структура фуллеренов обуславливает также их необычное поведение в растворах. Поскольку удельные поверхностные энергии взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя незначительно различаются между собой, фуллерены в растворах проявляют тенденцию к образованию агрегатов, или кластеров, состоящих из нескольких молекул. В термодинамически равновесном состоянии при достаточно высокой концентрации фуллеренов в растворе подавляющая их часть находится в виде кластеров. Это единственный случай, когда практически все вещество находится в кластерном состоянии. Более типичной является ситуация, когда доля вещества, находящегося в виде кластеров, относительно мала. Таким образом, изучение поведения фуллеренов в растворах не только дает новую информацию об их свойствах, но и расширяет представления о макроскопических характеристиках вещества, в основном, состоящего из кластеров. Необычные физико-химические особенности фуллеренов в растворах, обусловленные, с одной стороны, их экзотической структурой, а с другой – возможностью образования кластеров, делают их интересным объектом химической физики [1].

Практический интерес к исследованию поведения фуллеренов в растворах обусловлен тем, что современные методы получения и очистки фуллеренов основаны на использовании растворителей. В результате интенсивного теплового воздействия на поверхности кристаллического графита образуется сажа, в состав которой входит до 20 % фуллеренов. Отделение фуллеренов от сажи основано на том, что фуллерены, в отличие от других компонентов сажи, хорошо растворяются в некоторых растворителях (толуоле, бензоле, ксилоле, сероуглероде и др.). Важно также, что растворимости различных видов фуллеренов (например, C₆₀ и C₇₀) являются величинами одного порядка, однако могут в несколько раз отличаться между собой. На этом различии основан один из эффективных методов разделения фуллеренов [1].

Фуллерены практически не растворимы в полярных жидкостях типа спиртов, ацетона, тетрагидрофурана и т.п. Это свидетельствует о несущественной роли сольватационного механизма растворения (сольват представляет

собой молекулу растворенного вещества с оболочкой из молекул растворителя, ориентированных соответствующим образом). Они слабо растворимы в алканах нормального строения (пентан, гексан, декан и др.); с увеличением числа атомов углерода растворимость в алканах возрастает. Лучше всего фуллерены растворяются в таких веществах, для которых величина удельной энтальпии испарения (отнесенной к объему молекулы растворителя) близка к соответствующему значению для молекулы фуллерена (примерно 100 кал/см³). Эту закономерность можно рассматривать как одно из количественных проявлений известного эмпирического правила - «подобное растворяется в подобном». Наиболее высокой растворимостью фуллеренов обладают ароматические углеводороды и их производные, среди которых лидируют производные нафталина. Поскольку основой ароматических соединений являются одно или несколько бензольных колец, структура которых близка к правильным шестиугольникам, образующим поверхность молекулы фуллерена, данный результат не является случайным. Можно предположить, что высокая растворимость фуллеренов в соединениях, имеющих в своей структуре шестичленные углеродные кольца, обусловлена магнитным взаимодействием кольцевых токов, протекающего в молекулах растворителя и молекуле фуллерена. Удельная поверхностная энергия этого взаимодействия имеет тот же порядок, что и энергия взаимодействия между соседними молекулами фуллеренов в кристалле, поэтому тепловой эффект растворимости фуллеренов относительно невелик. Магнитное поле внутримолекулярного кольцевого тока в шестичленном фуллереновом кольце, ориентирует молекулу ароматического соединения таким образом, что ток внутри последней оказывается направленным навстречу току фуллеренового кольца. Энергия магнитного взаимодействия этих токов определяет положительный тепловой эффект растворения молекулы фуллерена [1].

Для количественного анализа описанных выше взаимодействий на атом-атомном уровне в настоящей работе выполнен квантовомеханический расчет энергий взаимодействия молекул фуллерена C₆₀ и трех органических растворителей – 1-хлорнафталина, хлороформа и метанола. Все три рассматриваемых растворителя широко используются в химической практике. В 1-хлорнафталеине растворимость фуллерена C₆₀ максимальна среди всех известных. Хлороформ обладает промежуточной растворяющей способностью C₆₀. В метаноле фуллерен C₆₀ практически нерастворим (табл. 2). Целью настоящей работы является установление прямой взаимосвязи между растворимостью C₆₀ в данных жидкостях и энергиями соответствующих межмолекулярных взаимодействий.

МЕТОДЫ

С целью корректного представления кольцевых токов в настоящей работе для оптимизации геометрии и вычисления энергий межмолекулярных взаимодействий ΔE_{11} в 1:1 комплексах C₆₀ с молекулами растворителей (рис. 1-3) использовалась теория Меллера-Плессета 2 порядка (MP2), учитывающая электронную корреляцию. Также применялся базисный набор 6-31 G**, рекомендованный для органических молекул. Квантовомеханические расчеты MP2 выполнялись при помощи программного пакета Gaussian09W. Количество молекул растворителя в ближайшей сольватной оболочке C₆₀ N (табл. 2) определялось методом молекулярной механики при помощи программы VegaZZ. Энергия взаимодействия C₆₀ с ближайшей сольватной оболочкой вычислялась как $\Delta E = \Delta E_{11} \cdot N$. К сожалению, прямой квантовомеханический расчет ΔE выполнить не удалось в силу его слишком высокой ресурсоемкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетные оптимизированные структуры исследованных в настоящей работе 1:1 комплексов, для которых вычислялись энергии межмолекулярных взаимодействий (табл. 1), представлены на рисунках 1-3.

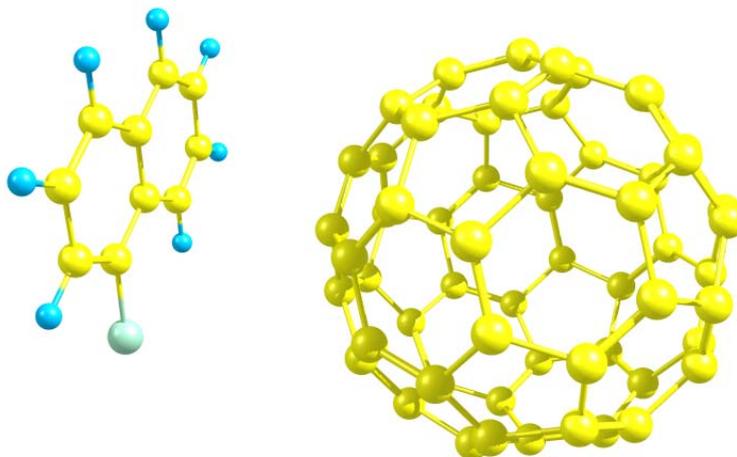


Рисунок 1. Расчетная структура 1:1 комплекса «C₆₀-1-хлорнафталин»

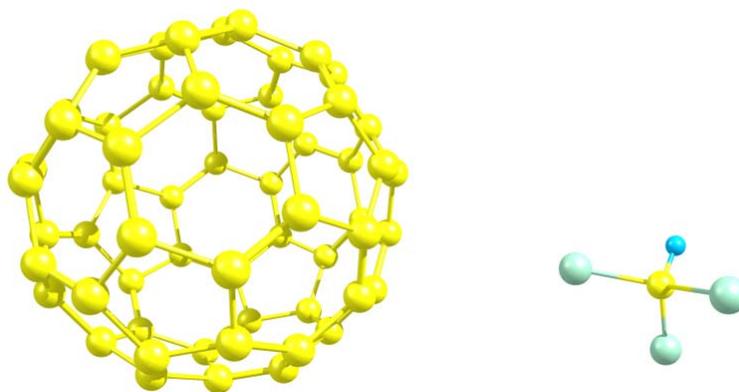


Рисунок 2. Расчетная структура 1:1 комплекса «C₆₀-хлороформ»

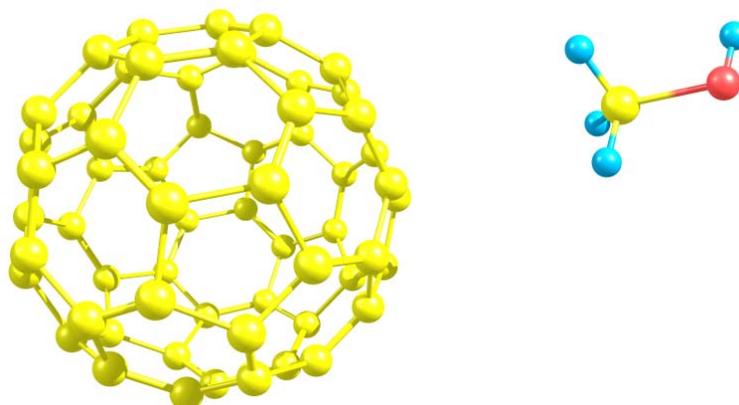


Рисунок 3. Расчетная структура 1:1 комплекса «C₆₀-метанол»

Таблица 1. Расчетные энергии молекул C₆₀, растворителей и их 1:1 комплексов (а.е.)

Комплекс	Энергия комплекса	Энергия молекулы C ₆₀	Энергия молекулы растворителя	Энергия образования комплекса ΔE ₁₁ , а.е.
C ₆₀ +1-хлорнафталин	-3123,31501	-2279,60525	-843,70035	-0,00940
C ₆₀ +хлороформ	-3697,00992		-1417,40206	-0,00257
C ₆₀ +метанол	-2394,98874		-115,38111	-0,00235

Как видно из таблицы 1, энергия ΔE₁₁ взаимодействия C₆₀ с 1-хлорнафталином по абсолютной величине приблизительно в 4 раза больше, чем с хлороформом и метанолом, значения ΔE₁₁ для которых близки между собой. По всей видимости, значительная величина ΔE₁₁ в комплексе «C₆₀-1-хлорнафталин» обусловлена эффективным взаимодействием кольцевых токов в ароматических кольцах обеих молекул (см. Введение), которых не содержат хлороформ и метанол.

Таблица 2. Параметры взаимодействия C₆₀ с ближайшими молекулами растворителя и корреляции расчетных энергий взаимодействий фуллера с растворителями и экспериментальных растворимостей

Растворитель	ΔE ₁₁ , ккал/моль	N	ΔE, ккал/моль	Растворимость, г/л
1-хлорнафталин	-5,90	12	-70,8	51 [2]
Хлороформ	-1,60	30	-48,0	0,17 [3]
Метанол	-1,50	33	-49,5	0,000035 [4]
Коэффициенты корреляции энергий с растворимостями				
	-0,9999		-0,9980	

Из таблицы 2 видно, что наблюдается хорошая корреляция растворимости фуллеренов как с ΔE_{11} , так и с ΔE (знак «минус» коэффициентов корреляции обусловлен отрицательными значениями энергий, которые, в свою очередь, соответствуют энергетически выгодным образованиям комплексов, т.е. межмолекулярному притяжению). Этот результат также подтверждает предположение об определяющей роли межмолекулярных взаимодействий фуллерена с молекулами растворителя в механизме его растворимости.

Список литературы / References:

1. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах. *Успехи физических наук*, 1998, т. 168, № 11, с. 1196-1220. [Bezmelnitsyn V.N., Eletsii A.V., Okun M.V. Fullerenes in solutions. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1998, vol. 168, no. 11, pp. 1196-1220. (In Russ.)]
2. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. Solubility of fullerene C₆₀ in a variety of solvents. *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, no. 13, pp. 3379-3383.
3. Beck M.T., Mandi G. Solubility of C₆₀. *Fullerene Sci. Technol.*, 1997, vol. 5, no. 2, pp. 291-310.
4. Heymann D. Solubility of Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in Seven Normal Alcohols and Their Deduced Solubility in Water. *Fullerene Sci. Technol.*, 1996, vol. 4, no. 3, pp. 509-515.

ANALYSIS OF THE INTERACTION OF FULLERENE C₆₀ WITH ORGANIC SOLVENTS BY QUANTUM MECHANICS METHODS

Vasiliev M.M.¹, Kostyukova L.O.²

¹ Sevastopol State University

Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053

² Nakhimov Black Sea Higher Naval School

Dybenko st., 1a, Sevastopol, 299028; e-mail: lyudmilakostyukova@mail.ru

Abstract. A theoretical analysis of the interaction of the biologically active compound fullerene C₆₀ with organic solvents 1-chloronaphthalene, chloroform and methanol was carried out. Quantum-mechanical calculations of the studied molecules in the free state and in the composition of 1: 1 complexes are performed. A correlation was established between the calculated energies of the intermolecular interactions of fullerene with solvent molecules and the solubility observed in the experiment.

Key words: fullerene C₆₀, 1-chloronaphthalene, chloroform, methanol, complexation, intermolecular interaction energies, solubility.