

PACS numbers: 64.75.Bc, 82.30.Vy, 82.35.Np, 82.45.Wx, 82.80.Fk

Закономерности растворения фуллерена C₆₀ в полиметилзамещённых бензола

Н. С. Аникина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, О. Я. Кривущенко,
М. А. Полищук, Л. Л. Чимбай

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Процесс растворения фуллерена C₆₀ в полиметилзамещённых бензола рассматривается как реакция межмолекулярного π-донорно-акцепторного взаимодействия, приводящая к образованию комплексов с переносом заряда π-типа, что позволило открыть закономерность растворения фуллерена C₆₀ в полиметилбензолах. Открыт π-электроноакцепторный «эффект группы –CH₃ в *мета*-положении» ароматического ядра. Разработан метод расчёта растворимости фуллерена C₆₀ в полиметилзамещённых бензола. Установлено, что изменение растворимости фуллерена C₆₀ в полиметилбензолах при «введении» (или «выведении») CH₃-групп в бензольное ядро не зависит от имеющихся уже в полиметилбензоле количества и расположения CH₃-групп. Дано объяснение низкой растворимости фуллерена C₆₀ в органических растворителях.

Процес розчинення фуллерену C₆₀ в поліметилзаміщених бензолу розглядається як реакція міжмолекулярної π-донорно-акцепторної взаємодії, яка призводить до утворення комплексів з перенесенням заряду π-типу, що уможливило відкрити закономірність розчинення фуллерену C₆₀ в поліметилбензолах. Відкритий π-електроноакцепторний «ефект групи –CH₃ в *мета*-положенні» ароматичного ядра. Розроблено методу розрахунку розчинності фуллерену C₆₀ в поліметилзаміщених бензолу. Встановлено, що зміна розчинності фуллерену C₆₀ в поліметилбензолах при «уведенні» (або «виведенні») CH₃-груп у бензольне ядро не залежить від наявних вже в поліметилбензолі кількості та розташування CH₃-груп. Дано роз'яснення низької розчинності фуллерену C₆₀ в органічних розчинниках.

The process of fullerene C₆₀ dissolution in polymethyl-substituted benzenes is considered as a reaction of intermolecular π-donor–acceptor interaction leading to the formation of charge-transfer complexes of π-type that allows revealing the regularity of dissolution of fullerene C₆₀ in polymethylbenzenes.

The π -electron-acceptor 'effect of $-\text{CH}_3$ group in the meta-position' of the aromatic ring is revealed. The method for calculation of the C_{60} fullerene solubility in polymethyl-substituted benzenes is developed. As ascertained, the change in the solubility of C_{60} in polymethylbenzenes at the 'introduction' (or 'breeding') of the CH_3 -groups in the benzene nucleus does not depend on the already existing number and arrangement of the CH_3 -groups in polymethylbenzene. An explanation for the low solubility of fullerene C_{60} in organic solvents is presented.

Ключевые слова: фуллерен, полиметилзамещённые бензолы, эффект метильной группы, растворимость молекулы C_{60} , π -электронодонорная сила, уравнения растворимости.

(Получено 25 января 2012 г.; после доработки — 1 марта 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Существующие подходы рассмотрения механизма растворения молекул фуллерена C_{60}

Растворимость фуллеренов является предметом многих исследований. Накоплен значительный банк данных по растворимости фуллерена C_{60} в растворителях, относящихся к различным классам химических соединений. В большинстве случаев процесс растворения C_{60} рассматривается в рамках правила «Подобное растворяет подобное». В качестве фактора подобия рассматриваются различные физико-химические свойства вещества [1–3]. Отмечается относительно высокая растворимость C_{60} в ароматических углеводородах. Однако, схему влияния групп, замещающих водород в молекуле бензола, на растворимость C_{60} найти не удалось. В работах [4, 5] выполнялись поиски количественной зависимости структура растворителя — растворимость фуллерена C_{60} . Если для некоторых соединений найдены прогнозирующие параметры, то для алифатических и ароматических соединений, являющихся наиболее сильными растворителями C_{60} , сделать этого не удалось. В работе [6] для нахождения универсального параметра, предсказывающего растворимость C_{60} , использовался трехпараметрический подход Хенсена [7, 8] — рассчитываются три вида молекулярного взаимодействия: дисперсионное, прямое электростатическое взаимодействие и водородная связь. В результате поиска был определен составной «Параметр сродства» — число RED, которое предлагается для качественной оценки растворимости молекул C_{60} . Растворитель считается хорошим, если его число RED меньше единицы.

Выполненный нами анализ данных по растворимости молекулы фуллерена C_{60} показывает, что правило «подобное растворяет подобное» не всегда работает.

Например, наибольшая растворимость молекулы C₆₀ наблюдается в ароматических углеводородах, что находится в соответствии с этим тезисом. Однако, существуют и другие примеры, в некоторых, неароматических растворителях, таких как CS₂, галогенсодержа-

ТАБЛИЦА 1. Растворимость C₆₀, потенциалы ионизации и дипольные моменты в полиметилбензолах.

№ п/п	Полиметилбензолы	Растворимость фуллерепа C ₆₀ , мг·мл ⁻¹	Потенциалы иониза- ции полиметилзаме- щённых бензола эВ	Дипольные моменты D
1.	Бензол	1,50	9,24	0,00
2.	1,3-Диметилбензол	1,50	8,56	0,37
3.	1,3,5- Триметилбензол	1,50	8,39	—
4.	Толуол	3,00	8,82	—
5.	1,2,3- Триметилбензол	4,50	8,39	—
6.	1,2,3,5- Тетраметилбензол	4,50 (8,94)*	—	—
7.	1,4-Диметилбензол	6,00	8,44	0,00
8.	1,2-Диметилбензол	9,00	8,56; 8,45	0,62
9.	1,2,3,4- Тетраметилбензол	9,00 (5,8)*	8,10	—
10.	1,2,4- Триметилбензол	18,00	8,50	—

ТАБЛИЦА 2. Сопоставление качественных и экспериментальных оценок растворимостей фуллерепа C₆₀ в полиметилбензолах.

Соединения -C(sp ³)-Hal	RED	Качественная оценка растворимости молекулы C ₆₀	Растворимость молекул C ₆₀ , мг·мл ⁻¹
1. Бензол	1,015	> 1 — Bad	1,50
2. 1,3,5-Триметилбензол	1,182	> 1 — Good	1,50
3. Толуол	0,970	< 1 — Bad	3,00
4. 1,2,3,5-Тетраметилбензол	1,008	≈ 1 — Good	4,50* (20,8)
5. 1,4-Диметилбензол	1,030	> 1 — Good	6,00
6. 1,2-Диметилбензол	1,094	> 1 — Good	9,00
7. 1,2,3,4-Тетраметилбензол	0,954	< 1 — Good	9,00* (5,80)
8. 1,2,4-Триметилбензол	1,090	> 1 — Good	18,00
9. CS ₂	1,006	≈ 1 — Bad	7,90

Примечание: *Рассчитанные в настоящей работе значения растворимости C₆₀.

шие алканы, растворимость C_{60} выше, чем в бензоле.

Отсутствует корреляция между растворимостью C_{60} и потенциалами ионизации растворителей, а также их дипольными моментами, что видно из данных, приведенных в табл. 1.

Поскольку в настоящей работе рассматривается растворимость C_{60} в полиметилбензолах (ПМБ), для сопоставления в табл. 2 приведены значения RED, качественная оценка растворимости C_{60} , и экспериментальные данные по растворимости C_{60} . Из данных, приведенных в таблице 2, видно отсутствие корреляции не только между величиной RED и растворимостью C_{60} в полиметилбензолах, но также между предлагаемыми качественными параметрами оценки растворимости C_{60} .

Многие аспекты растворимости C_{60} до сих пор не нашли объяснения, не найден универсальный прогнозирующий параметр растворяющей способности растворителей.

Наибольшее количество данных по растворимости фуллерена получено в ароматических углеводородах, относящихся, при этом, к лучшим растворителям фуллерена C_{60} . Однако, не найдена закономерность между строением молекул полиметилбензолов и растворимостью в них фуллерена C_{60} .

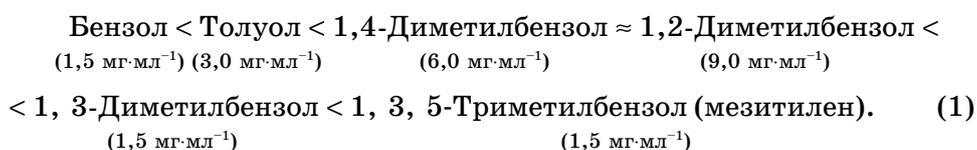
1.2. Ряды донорной силы полиметилбензолов

В предыдущих наших работах [9–11] было показано, что растворение фуллерена C_{60} в монозамещенных бензолах протекает по реакции межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия с переносом заряда. Поэтому логично было предположить, что по такому же механизму происходит растворение C_{60} и в полиметилбензолах. Подтверждением высказанного предположения являлось бы существование корреляции между значениями растворимости C_{60} и донорной силой молекул этих растворителей.

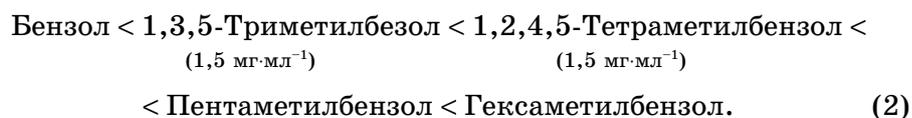
Электронодонорная сила полиметилпроизводных бензола широко исследовалась различными физико-химическими методами. Существуют ряды донорной активности молекул ароматических растворителей, опирающиеся на данные по энергии связи комплексов, константам равновесия, смещению спектральных полос при комплексообразовании и др. Названные характеристики обычно коррелируют между собой. Однако эти оценки в известной степени условны, т.к. на характеристики донорно-акцепторных взаимодействий влияют многие факторы, и последовательность донорных свойств в ряду молекул может изменяться в зависимости от того, по отношению к какому акцептору электронов эти свойства оцениваются.

В работе [12] получен ряд увеличивающейся основности полиметилбензолов по положению полосы поглощения в УФ-спектре комплексов метилпроизводных бензола с йодом. В каждом ряду под

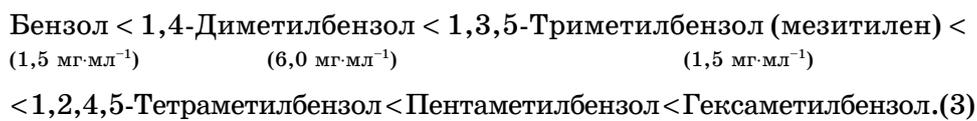
названием соединения приведены значения растворимости фуллере-на C₆₀ в мг·мл⁻¹:



Представлен ряд донорной силы полиметилпроизводных бензола [13], которая оценивается по константам равновесия реакции образования комплексов, где 1,3,5-тринитробензол служит электроно-акцептором, а ароматический углеводород — электронодонором:



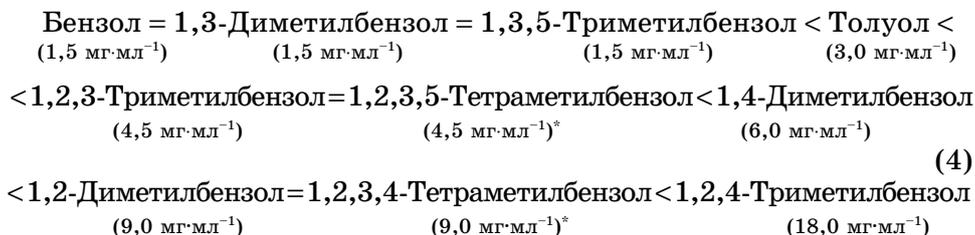
Аналогичный ряд донорной силы полиметилбензолов обнаружен при фотохлорировании углеводородов в ароматических растворителях, причем идет речь о донорно-акцепторных комплексах, стабильность которых повышается с основностью ароматических соединений с соблюдением следующей последовательности [12]:



Все три ряда донорной активности практически одинаковые, однако, в каждом ряду представлены не все изомеры полиметилбензолов. Кроме того, во втором и третьем рядах стоят соединения 1,2,4,5-тетраметилбензол, пентаметилбензол и гексаметилбензол, имеющие температуру плавления выше +53°C. Следовательно, реакции выполнялись при физических условиях, отличных от тех, в которых получены растворимости C₆₀. И, что самое главное, во всех трех рядах соединения стоят в порядке увеличения числа метильных групп в бензольном кольце, т.е., согласно современным представлениям, в порядке роста донорной силы полиметилбензолов.

Если принять, что растворение фуллере-на C₆₀ в полиметилпроизводных бензола происходит по реакции межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда, в которых донорами являются ароматические углеводороды, а роль акцептора выполняет молекула фуллере-на C₆₀, то растворимость C₆₀, также как в монозамещенных бензола, равняется константе равновесия этой реакции [14], т.е. донорной силе

ароматических растворителей. Поэтому растворимость молекул фуллерена C_{60} в полиметилбензолах должна коррелировать с числом метильных групп в бензольном кольце. Используя литературные данные по растворимости фуллерена C_{60} в качестве меры π -электронодонорной силы растворителя, представим следующий ряд роста π -электронодонорной силы молекул полиметилбензола:



*Рассчитанные значения растворимости молекулы C_{60} .

В четвертом ряду первые три соединения расположены в порядке роста количества метильных групп. Однако растворимость C_{60} в каждом из них одинаковая и равняется $1,5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Затем идет толуол с одной метильной группой. Растворимость, тем не менее, возросла в два раза $3,0 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. За ними идут два соединения с тремя и четырьмя метильными группами, но имеющими одинаковую растворимость C_{60} $4,5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. После соединения с четырьмя CH_3 -группами идут два соединения, в каждом по две метильной группы, и растворимость C_{60} во втором соединении в 1,5 раза выше, чем в первом и составляет $9,0 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Следующее соединение имеет опять четыре метильные группы, но растворимость C_{60} такая же $9,0 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, как и в предыдущем соединении. И последним стоит соединение с тремя метильными группами и самой высокой растворимостью C_{60} среди полиметилбензолов $18,0 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Из приведенных данных следует, что между количеством метильных групп в полиметилбензолах и растворимостью в них фуллерена C_{60} отсутствует какая либо зависимость.

Поскольку экспериментальные данные по растворимости фуллерена C_{60} разных авторов довольно сильно различаются, мы использовали, в основном, результаты по растворимости C_{60} , полученные в работе [15].

2. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

В настоящей работе, на базе литературных данных по растворимости фуллерена C_{60} , мы предприняли попытку найти порядок в довольно хаотической картине, открывающейся при ознакомлении с результатами исследований растворимости C_{60} в полиметилбензо-

лах. Приведенные выше ряды увеличения донорной силы ПМБ, полученные с использованием различных методов, не всегда имеют абсолютное совпадение. Однако, практически, во всех исследованиях делается заключение, что донорное число ПМБ растет с увеличением в их бензольных циклах количества метильных групп. При рассмотрении четвертого ряда можно заметить, что в первой половине соединений превалируют метильные группы в *мета*-положениях, а во второй — в *орто*- и *пара*-положениях. Этот эффект, как показал выполненный нами анализ, в литературе не рассматривался. Поэтому мы уделили ему особое внимание.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

3.1. Закономерность растворения фуллера C₆₀ в полиметилбензолах

Выполненный нами анализ данных по растворимости фуллера C₆₀ в ПМБ показывает, что введение в бензол первой -CH₃-группы, увеличивает растворимость C₆₀ в два раза (см. рис. 1, ряд «а», соединения I и II). При введении второй -CH₃-группы увеличение растворимости C₆₀, зависит от места введения группы в ароматическое кольцо: введение в *орто*-положение, увеличивает растворимость C₆₀ в три раза (см. ряд «а», соединения II и IV). В *пара*-положение — в два раза (см. рис. 1, ряд «а», соединения II и III соответственно), а при введении в *мета*-положение — наблюдается уменьшение рас-

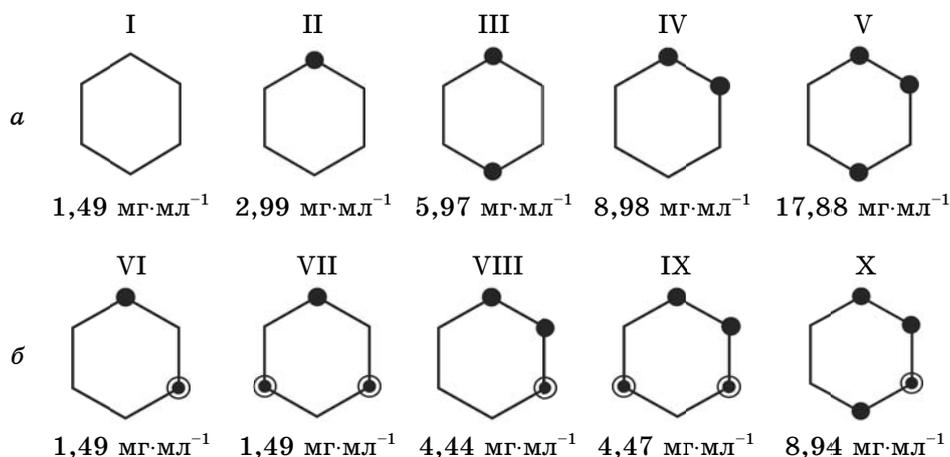


Рис. 1. Ряды роста растворимости C₆₀ в МПБ (указанные под символами ПМБ): (а) — соединения МПБ не содержат -CH₃-групп в *мета*-положениях; (б) — соединения МПБ, содержащие -CH₃-группы в бензольном кольце в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях ● — метильная группа; ⊙ — метильная группа в *мета*-положении.

творимости C_{60} в два раза (см. рис. 1, ряд «а», соединения, например, II и соединение VI из ряда «б»).

Введение третьей $-CH_3$ группы аналогично действию введения второй группы, т.е. увеличение растворимости C_{60} происходит в 3 и 2 раза при введении соответственно в *орто*- и *пара*-положение и уменьшается в 2 раза при введении в *мета*-положение. При этом указанные изменения растворимости C_{60} не зависят от количества CH_3 -групп, находящихся в бензольном кольце, и от их расположения в нем до «введения» CH_3 -группы, что видно при сравнении растворимостей C_{60} , например, в соединениях II–IV и III–V (ряд «а» рис. 1).

В первом случае в бензольном кольце была одна, а во втором две CH_3 -группы. Тем не менее, и в первом и во втором случаях растворимость увеличивается в три раза: $8,98 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}/2,99 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1} = 3$ и $17,88 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}/5,97 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1} = 3$, соответственно. Аналогичная картина наблюдается и в ряду «б» рис. 1, например, соединения VII–IX: растворимость C_{60} в соединении IX в три раза выше, чем в соединении VII — $4,47 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}/1,49 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1} = 3$, а в соединении X в два раза выше, чем в соединении VIII, после «введения» в нее в *орто*-положение CH_3 -группы: $8,94 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}/4,44 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1} = 2$. Теперь рассмотрим, как изменяется растворимость C_{60} при «выведении» или «введении» CH_3 -группы в *мета*-положения. Если в соединения ряда «а» рис. 1 «вводить» в *мета*-положения CH_3 -группу, растворимость C_{60} будет уменьшаться в два раза. Например, сопоставим соединения II (ряд «а») и VI (ряд «а») — $2,99 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}/1,49 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1} \approx 2$; соединения IV (ряд «а») и VIII (ряд «б») — $8,98 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}/4,44 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1} = 2$; соединения V (ряд «а») и X (ряд «б») — $17,88 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}/8,94 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1} = 2$.

«Введение» второй метильной группы в *мета*-положение (рис. 1 ряд «б») не изменяет растворимость C_{60} , например, соединения VI и VII имеют одинаковую растворимость C_{60} , также как соединения VIII и IX. При «выведении» из соединений ряда «б» рис. 1 метильной группы из *мета*-положения растворимость C_{60} будет увеличиваться в два раза, в чем не трудно убедиться, сопоставляя эти же соединения из ряда «б» с соответствующими соединениями ряда «а» рис. 1. Если соединение ряда «б» содержит две метильные группы, то «вывод» 1-ой группы никак не скажется на растворимости в нем молекул фуллерена C_{60} , например, растворимости C_{60} в соединениях VI и VII одинаковые, также как в соединениях VIII и IX рис. 1 ряд «б».

Выше приведенные данные дают возможность разработать метод расчета растворимости C_{60} (G , $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$) во всех полиметилбензолах (ПМБ) по одной экспериментально определенной растворимости C_{60} ($P_{C_{60}}$) в каком либо одном ПМБ по формуле:

$$G_n = P_{C_{60}} K_1 K_o K_m K_p, \quad (5)$$

где K_1 — константа для первой «вводимой» в бензольное кольцо

группы -CH₃, K_o, K_m, K_n — константы *орто*-, *мета*-, *пара*-положений соответственно. Каждая константа имеет по два значения, отличающиеся верхним индексом «1» — для «вводимой» группы в ароматическое кольцо, индексом «2» — для «выводимой» группы из ароматического кольца, за исключением *мета*-положения, имеющего еще две константы для «введения» «K_m³¹» и «выведения» «K_m³²» второй CH₃-группы:

$$K_1^1 = 2, K_1^2 = \frac{1}{2}; \quad (6)$$

$$K_o^1 = 3, K_o^2 = \frac{1}{3}; \quad (7)$$

$$K_m^1 = \frac{1}{2}, K_m^2 = 2, K_m^{31} = 1, K_m^{32} = 1; \quad (8)$$

$$K_n^1 = 2, K_n^2 = \frac{1}{2}. \quad (9)$$

Примеры расчета растворимости C₆₀. В таблице 3 приведены уравнения для расчета растворимости C₆₀ в ПМБ. В качестве соединений с известной растворимостью C₆₀ выбраны два соединения — толуол (соединение IV, табл. 1) и 1,2,4-триметилбензол (соединение X, табл. 2). Выбор остановился на этих соединениях в виду того, что в толуол (1-метилбензол) необходимо в основном «вводить» метильные группы, а из 1,2,4-триметилбензола — «выводить».

Пример 1. Рассмотрим пример определения коэффициентов уравнения (1) для расчета растворимости C₆₀ в 1,2,3,4-тетраметилбензоле (соединение IX, табл. 3) по «известной» растворимости в толуоле, равной 2,9 мг·мл⁻¹ (табл. 1, соединение IV). Для этого в толуол надо «ввести» три CH₃-группы в *орто*-, *мета*- и *пара*-положение, следовательно, растворимость C₆₀ в толуоле (2,9 мг·мл⁻¹) надо умножить на коэффициенты K_o¹, K_m¹, и K_n¹ и уравнение для растворимости C₆₀ в 1,2,3,4-тетраметилбензоле будет выглядеть так:

$$g_9 = 2,9 K_o^1 K_m^1 K_n^1 = 2,9 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 = 8,70 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1} \quad (10)$$

Пример 2. Теперь определим коэффициенты уравнения (5) для расчета растворимости C₆₀ в 1,3,5-триметилбензоле (соединение III, табл. 3) по «известной» растворимости C₆₀ равной 17,90 в 1,2,4-триметилбензоле (соединение X, табл. 3). Для этого из 1,2,4-триметилбензола надо убрать CH₃-группы из *орто*- и *пара*-положения и «ввести» две CH₃-группы в *мета*-положения. Следовательно, растворимость C₆₀ в 1,2,4-триметилбензоле равную 17,90 мг·мл⁻¹ надо умножить на четыре коэффициента — K_o² K_n² K_m¹ K_m³¹ и уравнение (5) принимает вид:

ТАБЛИЦА 3. Уравнения для расчёта растворимости C_{60} в полиметилбензолах.

№ п/п	Полиметилбензолы	Экспериментальные значения растворимости C_{60} в полиметилбензолах $P_{C_{60}}$, мг · мл ⁻¹	Уравнения для расчёта растворимости C_{60} в полиметилбензолах	
			по «известным» растворимостям C_{60} в 1,2,4-триметилбензоле 	в толуоле 
I	Бензол 	1,50	$P_{C_{60}} = 2,90 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$	$P_{C_{60}} = 17,90 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$
II	1,3-Диметилбензол 	1,40	$g_1 = 2,9 \cdot \frac{1}{2} = 1,45$	$g_1 = 17,9 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} = 1,49$
III	1,3,5-Триметилбензол 	1,60	$g_2 = 2,9 \cdot \frac{1}{2} = 1,45$	$g_2 = 17,9 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = 1,49$
IV	Метилбензол (толуол) 	2,90	$g_3 = 2,9 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 = 1,45$	$g_3 = 17,9 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 = 1,49$
V	1,2,3-Триметилбензол 	4,70	—	$g_4 = 17,9 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} = 2,98$
			$g_5 = 2,9 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} = 4,35$	$g_5 = 17,9 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = 4,48$

Продолжение ТАБЛИЦЫ 3.

№ п/п	Полиметилбензолы	Экспериментальные значения растворимости C ₆₀ в полиметилбензолах P _{C₆₀} , мг · мл ⁻¹	Уравнения для расчёта растворимости C ₆₀ в полиметилбензолах по «известным» растворимостям C ₆₀ в 1,2,4-триметилбензоле	
			в толуоле P _{C₆₀} = 2,90 мг · мл ⁻¹	в 1,2,4-триметилбензоле P _{C₆₀} = 17,90 мг · мл ⁻¹
VI	1,2,3,5-Тетраметилбензол 	20,80	$g_6 = 2,9 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 = 4,35$	$g_6 = 17,9 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 = 4,48$
VII	1,4-Диметилбензол 	5,90	$g_7 = 2,9 \cdot 2 = 5,8$	$g_7 = 17,9 \cdot \frac{1}{3} = 5,97$
VIII	1,2-Диметилбензол 	8,70	$g_8 = 2,9 \cdot 3 = 8,7$	$g_8 = 17,9 \cdot \frac{1}{2} = 8,95$
IX	1,2,3,4-Тетраметилбензол 	5,80	$g_9 = 2,9 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 = 8,7$	$g_9 = 17,9 \cdot \frac{1}{2} = 8,95$
X	1,2,4-Триметилбензол 	17,90	$g_{10} = 2,9 \cdot 3 \cdot 2 = 17,4$	—

$$g_3 = 17,90 K_o^2 K_{\Pi}^2 K_M^1 K_M^{31} = 17,90 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1} \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 = 1,49 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1} \quad (11)$$

Все экспериментальные и рассчитанные значения растворимостей C_{60} различаются незначительно друг с другом, за исключением растворимости C_{60} в соединениях 1,2,3,4- и 1,2,3,5-тетраметилбен-

ТАБЛИЦА 4. Уравнения для расчета растворимости C_{60} в 1,2,3,4-тетраметилбензоле с использованием значений растворимости C_{60} в полиметилбензолах.

№ п/п	Полиметилбензолы	Экспериментальные значения растворимости C_{60} в полиметилбензолах $P_{C_{60}}$, мг·мл ⁻¹	Уравнения для расчета растворимости C_{60} в 1,2,3,4-тетраметилбензоле (соединение IX) g_9 , мг·мл ⁻¹
I		1,50	$g_9 = 1,5 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 = 9,00$
II		1,40	$g_9 = 1,40 \cdot 3 \cdot 2 = 8,40$
III		1,60	$g_9 = 1,60 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 9,60$
IV		2,90	$g_9 = 2,9 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 = 8,70$
V		4,70	$g_9 = 4,70 \cdot 2 = 9,40$
VI		20,80	$g_9 = 20,8 \cdot 2 = 41,60$
VII		5,90	$g_9 = 5,90 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} = 8,85$
VIII		8,70	$g_9 = 8,70 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 = 8,70$
IX		5,80	—
X		17,90	$g_9 = 17,9 \cdot \frac{1}{2} = 8,95$

золе соединения IX и VI соответственно, в которых рассчитанные и экспериментальные значения сильно различаются.

Поэтому, аналогично приведенным примерам, определены по девять значений растворимости C₆₀ для каждого полиметилбензола, усредненное значение которых является рассчитанным значением растворимости C₆₀ в полиметилбензоле — G_n . В таблице 4 приведены уравнения для расчета растворимости C₆₀ в 1,2,3,4-тетраметилбензоле (соединение IX, табл. 2) с использованием «известной» растворимости C₆₀ в каждом растворителе и получили девять значений растворимости C₆₀ в 1,2,3,4-тетраметилбензоле, усредненное значение которых G_9 равняется 9,0 мг·мл⁻¹. Все рассчитанные аналогичным методом усредненные значения растворимости C₆₀ приведены в табл. 5. Рассчитанные значения растворимости C₆₀ в соединении VI и IX — G_6 и G_9 , равняются соответственно 4,50 мг·мл⁻¹ и 9,0 мг·мл⁻¹. Из таблицы 5 видно, что рассчитанные растворимости C₆₀ в 1,2,3,5 (соединение VI, табл. 5) почти в пять раз ниже экспериментального значения, а в соединении 1,2,3,4-тетраметилбензоле рассчитанная растворимость C₆₀, наоборот, выше экспериментальной величины в полтора раза. Мы полагаем, что соотношение различия растворимости C₆₀ в этих соединениях, скорее всего, говорит об ошибках эксперимента, чем об особенностях различия строения этих двух соединений.

Рассмотрение вопроса, почему значения коэффициентов $K_o^1, K_o^2, K_m^1, K_m^2, K_m^{31}, K_m^{32}, K_p^1, K_p^2$ не зависят от количества и расположения СН₃-групп в соединениях, куда «вводят» или из которых «выводят», выходит за рамки настоящей работы и является темой отдельного исследования.

Из вышеприведенных данных можно сделать заключение, что растворимость фуллерена C₆₀ в полиметилбензолах находится в прямой зависимости от числа метильных групп в бензольном кольце, которое нарушается двумя факторами. Во-первых, первая «вводимая» СН₃-группа в *мета*-положении снижает растворимость C₆₀ в два раза, что эквивалентно уменьшению π-электронодонорной силы соединения в два раза. Во-вторых, реакционное свойство СН₃-группы в *орто*-положении в полтора раза выше, чем в *пара*-положении. Поэтому, чтобы рассмотреть влияние числа метильных групп на растворимость C₆₀ в полиметилбензолах следует разделить их на два ряда, что и представлено на рис. 1. В ряду «а» сгруппированы соединения, не содержащие в *мета*-положениях СН₃-группы, в другом ряду «б» — содержащие метильные группы в *орто*-, *пара*- и *мета*-положениях, и только после этого следует рассматривать влияние числа метильных групп на растворимость молекул C₆₀. В ряду «а» наблюдается рост растворимости C₆₀ параллельно с ростом числа СН₃-групп в ароматическом кольце, который, однако, нарушается разными величинами растворимости C₆₀ в двух соединени-

ТАБЛИЦА 5. Растворимости фуллерена C_{60} в полиметилбензолах экспериментальная и рассчитанная.

№ п/п	Полиметилбензолы	Растворимость молекул фуллерена C_{60} в полиметилбензолах	
		экспериментальная $P_{C_{60}}$, мг·мл ⁻¹	рассчитанная $G_{C_{60}}$, мг·мл ⁻¹
I	Бензол 	1,50	1,50
II	1,3-Диметилбензол 	1,40	1,50
III	1,3,5-Триметилбензол 	1,60	1,50
IV	Метилбензол (толуол) 	2,90	3,0
V	1,2,3-Триметилбензол 	4,70	4,50
VI	1,2,3,5-Тетра-метилбензол 	20,80	4,40
VII	1,4-Диметилбензол 	5,90	6,00
VIII	1,2-Диметилбензол 	8,70	9,00
IX	1,2,3,4-Тетра-метилбензол 	5,80	9,00
X	1,2,4-Триметилбензол 	17,90	17,90

ях, каждое из которых имеет по две CH_3 -группы — *пара*-метилбензоле (соединение III, рис. 1, «а») и *орто*-метилбензоле (соединение IV, рис. 1, «а»). В ряду «б» *отсутствует закономерность* растворимости C_{60} от общего числа метильных групп, однако существует корреляция между растворимостью и общим количеством метильных групп в *орто*- и *пара*-положениях.

Вопрос, почему отсутствует изомер 1,3,4-триметилбензол [16], остается открытым. Согласно разработанной нами методике для

определения растворимости C₆₀ в полиметилбензолах, растворимость C₆₀ в этом соединении должна быть равной 3,0 мг·мл⁻¹, т.е. равной растворимости C₆₀ в толуоле. Решение этого вопроса выходит за рамки настоящей работы и является темой отдельного исследования.

3.2. Растворение фуллера C₆₀ в галогенбензолах

Аналогичная метильным заместителям ситуация наблюдается и для галогенных заместителей; см. рис. 2. Как видно из рис. 2 для Cl- и Br-заместителей «введение» первого галогенного заместителя увеличивает растворимость C₆₀ в хлорбензоле в 3,8, а в бромбензоле — почти в 2 раза. «Введение» второго галогена в *орто*-положение увеличивает растворимость C₆₀ в 1,2-дихлорбензоле и в 1,2-дибромбензоле примерно в 4,5 раза. «Введение» второго галогенного заместителя в *мета*-положение уменьшает растворимость в 1,3-дихлорбензоле примерно в 2,5 раза, а в 1,3-дибромбензоле — не влияет на растворимость C₆₀. Для получения более общего представления о влиянии на донорную силу полигалогенных заместителей бензола недостаточно имеющихся данных.

3.3. О низкой растворимости фуллера C₆₀ в органических растворителях

В настоящей работе нами предпринята попытка найти объяснение низкой растворимости фуллера C₆₀ в органических растворите-

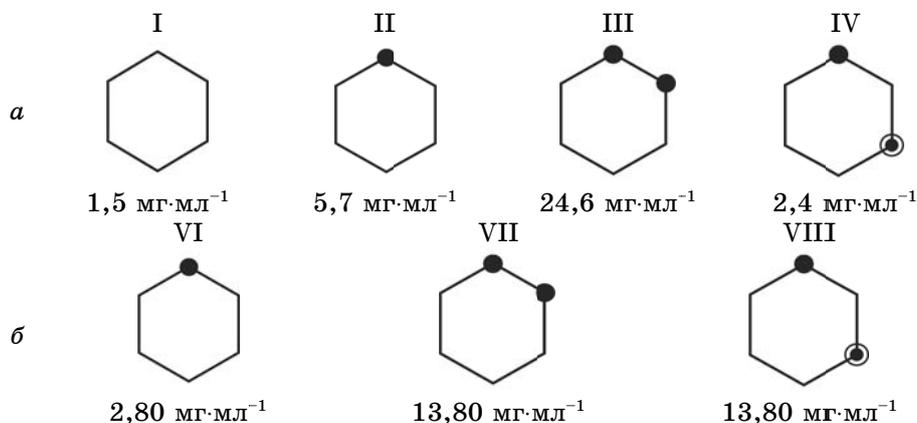


Рис. 2. Ряды роста растворимости фуллера C₆₀ в хлорзамещенных бензолах «а» и бромзамещенных бензолах «б» — галогенные заместители, ⊙ — галоген в *мета*-положении.

лях. По нашему мнению, процесс растворения молекулы фуллерена C_{60} выглядит следующим образом. В результате взаимодействия молекул растворителя с молекулами фуллерена, приводящее к образованию комплексов с переносом заряда π -типа, происходит межмолекулярное перераспределение электронной плотности, влекущее за собой ее внутримолекулярное перераспределение между атомами, образующими обе взаимодействующие молекулы. При этом электронная плотность, а, следовательно, и химическая активность провзаимодействующих молекул растворителя будет отличаться от исходных молекул. И молекула растворителя, образовавшая комплекс с молекулой фуллерена, будет в состоянии вступить во взаимодействие со свободной молекулой растворителя, но уже на новых условиях, поскольку будет обладать свойствами образовавшегося комплекса, несущего на себе влияние фуллереновой молекулы. Процесс уравнивается в том случае, когда электронно-дефицитные свойства фуллереновой молекулы будут компенсированы π -электронодонорными свойствами молекул растворителя.

При таком рассмотрении процесса взаимодействия логично ожидать, что, чем больше донорная способность молекулы растворителя, тем меньшее количество должно быть его молекул для насыщения электронной дефицитности молекулы фуллерена. Используя физические параметры растворителей и данные по растворимости фуллерена C_{60} в этих растворителях, определено количество молекул растворителя « Q », приходящееся на одну молекулу C_{60} в объеме одного литра насыщенного раствора фуллерена. Полученные значения $\lg Q$ соотнесены со значениями растворимостей C_{60} .

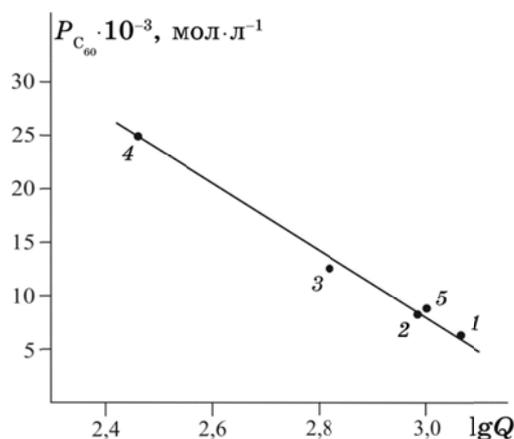


Рис. 3. Корреляция между $\lg Q$ и растворимостью молекул C_{60} в растворах: 1 — хлорбензол; 2 — бромбензол; 3 — йодбензол; 4 — толуол; 5 — бензилхлорид; 6 — кумол; 7 — мезитилен; 8 — *мета*-ксилол; 9 — бензол; 10 — *пара*-диметилбензол; 11 — тиофенол; 12 — анизол.

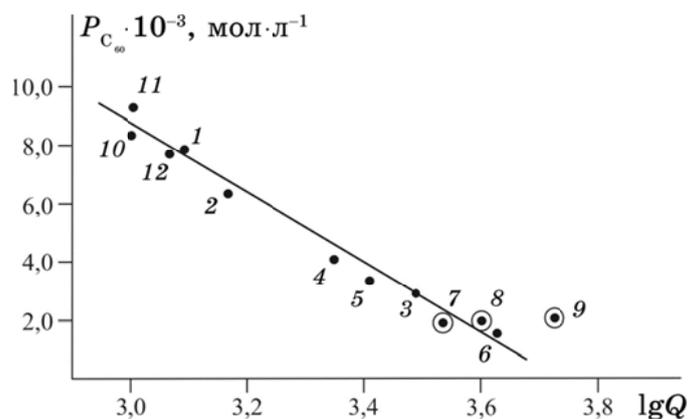


Рис. 4. Корреляция между $\lg Q$ и растворимостью молекул C_{60} в растворах: 1 — 1,2,3-триметилбензол; 2 — 1,4-диметилбензол; 3 — 1,2-диметилбензол; 4 — 1,2,4-триметилбензол; 5 — тиофенол.

Из рисунков 3 и 4 видно, что чем больше электронодонорная сила молекулы растворителя, тем меньше их количество необходимо для насыщения молекулы фуллерена. Все растворители разделились на три группы: полизамещенные бензола рис. 3 и монозамещенные бензола рис. 4. В полулогарифмических координатах — это две линейные зависимости. Практически все рассчитанные точки лежат на двух прямых линиях с разными углами наклона к оси абсцисс. При этом необходимо отметить, что в указанные зависимости входят такие соединения как тиофенол, изопропилбензол, бензилхлорид. Приведенные результаты служат веским доказательством предлагаемого рассмотрения механизма растворения фуллерена C_{60} . Третья группа состоит из трех растворителей — бензола, 1, 3-диметилбензола и 1, 3, 5-триметилбензол, изображенные на рис. 4 операторами «⊙». Эти соединения имеют одинаковую π -электронодонорную силу — растворимость фуллерена в каждом равняется $2,08 \cdot 10^{-3}$ мол·л⁻¹. Однако, в то же самое время, имеют разные значения $\lg Q$, поэтому расположены на прямой параллельной оси абсцисс. Мы полагаем, что такая закономерность также связана с π -акцепторным действием $-CH_3$ -группы, находящейся в *мета*-положении. Нам не удалось найти в литературе рассмотрение этого явления. Изучение такого свойства $-CH_3$ -группы выходит за рамки настоящей работы и является темой отдельного исследования.

3.4. «Фуллереновый ряд» π -электронодонорной силы органических растворителей

Выбор параметра, который мог бы служить критерием π -электроно-

донорной силы, является трудным. По-видимому, поэтому отсутствуют некоторые соединения полиметилбензолов, имеющие значения донорной силы которых не вписываются в приведенные выше ряды (1)–(3), полученные разными методами. Однако, общеизвестно, что наиболее приемлемой величиной меры донорной силы является константа равновесия реакции образования комплекса с переносом заряда. Поэтому, учитывая приведенные данные, полученные в настоящей работе, мы приводим полученный по растворимости фуллерена C_{60} и названный нами «Фуллереновым рядом» не полный ряд π -электронодонорной силы, не только молекул полиметилбензолов, но также и других органических растворителей:

$$\begin{aligned}
 & \text{Изопропил бензол (кумол), } (1,2 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1})^* < \text{Бензол, } (1,5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) = \\
 & \quad = \text{1,3-Диметилбензол,} \\
 & (1,5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) = \text{1,3,5-Триметилбензол (мезитилен), } (1,5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) < \\
 & \quad < \text{Йодбензол, } (2,1 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) < \text{Бензилхлорид, } (2,46 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) \\
 & \quad < \text{Толуол, } (3,0 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) < \\
 & \quad < \text{1,2,3-Триметилбензол, } (4,5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) \\
 & \quad < \text{Бромбензол, } (4,6 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) < \\
 & \quad < \text{Метоксибензол (анизол,) } (5,6 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) < \\
 & \quad < \text{Хлорбензол, } (5,7 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) < \\
 & \quad < \text{1,4-Диметилбензол } (6,0 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) < \\
 & \quad < \text{1,2-Диметилбензол } (9,0 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}) < \\
 & \quad < \text{1,2,4-Триметилбензол } (18,0 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}). \quad (12)
 \end{aligned}$$

В этом ряду π -электронодонорная сила полиметилбензолов приведена по рассчитанным значениям растворимости молекул C_{60} « G » по формуле (1). Для всех остальных соединений, в качестве π -электронодонорной силы, приведены экспериментально определенные значения растворимости C_{60} .

4. ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено, что введение $-\text{CH}_3$ -группы в бензол увеличивает π -электронодонорную силу ароматического соединения в два раза. Увеличение π -электронодонорной силы при введении второй $-\text{CH}_3$ -группы в ароматическое ядро зависит от места введения: при введении в *орто*-положение увеличение происходит в три, а в *пара*-положение в два раза. При введении в *мета*-положение — происхо-

дит уменьшение π -электронодонорной силы в два раза, при этом введение второй $-\text{CH}_3$ -группы не изменяет π -донорную силу ароматической молекулы.

2. Впервые установлено, что изменение растворимости фуллерена C₆₀ в полиметилбензолах при «введении» или «выведении» CH_3 -групп в бензольное кольцо, не зависит от имеющихся уже в полиметилбензоле количества и расположения CH_3 -групп.

3. Открыт «эффект $-\text{CH}_3$ -группы в *мета*-положении», заключающийся в том, что в этом положении группа из π -электронодонорной, какой она является в *орто*- и *пара*-положениях, превращается в π -электроноакцепторную.

4. Дано объяснение низкой растворимости фуллерена C₆₀ в ароматических растворителях.

5. Получен ряд π -электронодонорной силы органических растворителей. Мерой донорной силы служит растворимость фуллерена C₆₀, равная константе равновесия реакции межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, приводящая к образованию комплексов с переносом заряда π -типа.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установленный нами механизм растворения фуллерена C₆₀ по реакции межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, приводящего к образованию комплексов с переносом заряда π -типа, делает возможным использовать молекулу C₆₀ в роли «стандартной молекулы», для определения π -электронодонорной силы молекул растворителей. Мерой π -донорной силы молекулы, в данном случае [15], служит величина растворимости молекулы фуллерена C₆₀, численно равная константе равновесия реакции растворения фуллерена C₆₀, являющаяся наиболее адекватной величиной донорной силы молекулы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Ruoff, D. S. Tse, P. Malhotra, and D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **97**, No. 13: 3379 (1993).
2. В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь, *УФН*, **168**, № 11: 1195 (1998).
3. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *УФН*, **165**, № 9: 977 (1995).
4. A. L. Smith, L. Y. Wilson, and G. R. Famin, *Fullerenes. Vol. 4. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Eds. K. M. Kadish and R. S. Ruoff) (Los Angeles, CA: The Electrochemical Society: 1997).
5. N. Sivaraman, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao, and R. N. Natarajan, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **41**, No. 4: 1067 (2001).
6. C. M. Hansen and A. L. Smith, *Carbon*, **42**, No. 8–9: 1591 (2004).

7. C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* (Boca Raton, FL: CRC Press: 1999).
8. C. M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient* (Doctoral Dissertation) (University of Copenhagen: 1967).
9. Н. С. Аникина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, А. Д. Золотаренко, О. Я. Кривущенко, *Тезисы X Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов»* (Ялта, Крым: 2007), с. 678.
10. Н. С. Аникина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, А. Д. Золотаренко, О. Я. Кривущенко, *Тезисы X Международной Конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов»* (Ялта, Крым: 2007), с. 682.
11. Н. С. Аникина, О. Я. Кривущенко, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко и др., *Тезисы Международной Конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов»* (Ялта, Крым: 2009), с. 614.
12. Н. Becker, *Einführung in die Elektronentheorie Organisch Chemischer Reaktion* (Berlin: 1964).
13. C. C. Thompson, *J. Phys. Chem.*, **69**: 2766 (1965).
14. N. S. Anikina, O. Ya. Krivuschenko, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and E. A. Kamenetskaia, *Special Features and Regularities of Interaction Between Fullerene Molecules and Aromatic Solvents. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems—II* (Yalta, Crimea, Ukraine: 2010).
15. W. A. Scrivens and J. M. Tour, *J. Chem. Commun.*, 1207 (1993).
16. П. Каррер, *Курс органической химии* (Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы: 1962).