

О ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

© 2012 В. Н. Целуйкин, О. А. Канафьева, О. Г. Неверная

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина,
пл. Свободы 17, 413100 Саратовская обл., Энгельс, Россия

Поступила в редакцию: 24.02.2012 г.

Аннотация. Получены устойчивые водные дисперсии фуллерена C₆₀, не содержащие органических растворителей. Обнаружен сольватохромный эффект при добавлении растворов C₆₀ в CCl₄ к смеси вода—ацетон.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, коллоидная дисперсия, сольватохромный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерен C₆₀ является первой растворимой модификацией углерода. Он обладает заметной растворимостью в целом ряде органических растворителей [1, 2]. В воде частицы C₆₀ нерастворимы, однако существуют методы получения водных дисперсий фуллеренов [3—8]. В растворах C₆₀ формируются молекулярные кластеры [1] и указанные методики основаны на смешивании органического раствора фуллерена с водой и дальнейшем переводе фуллереновых кластеров в водную среду различными способами (последовательная замена гидрофобного растворителя более гидрофильным, окисление аниона C₆₀⁻, ультразвуковая обработка и др.). При этом главной проблемой является удаление органических растворителей. Формулу частиц в данных дисперсиях можно представить следующим образом:

$$(n[C_{60}] \times M)mH_2O,$$

где M — молекула органического растворителя.

Таким образом, фуллерен C₆₀ образует с органическими молекулами донорно-акцепторные комплексы, которые препятствуют формированию в объеме растворов типичных кристаллических структур фуллеренов и диспергированные в них частицы подобны кристаллосольватам [9].

Цель настоящей работы — получить водные дисперсии фуллерена C₆₀, не содержащие органических растворителей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали фуллерен C₆₀ — продукт компании Merck (99.5%) и додецилсульфат натрия

квалификации «хч». Хлорбензол и четыреххлористый углерод осушали над P₂O₅, а затем перегоняли. Ацетон обезвоживали над CaCl₂ и очищали посредством ректификационной перегонки.

Электронные спектры растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-26 с использованием кварцевых кювет ($l = 1$ см). В кювету сравнения помещали растворитель. Показатель преломления определяли с помощью рефрактометра УРЛ (модель 1). Все измерения проводились при температуре 20 ± 2 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Готовили смеси вода — ацетон (1:3) с добавками стабилизатора — додецилсульфата натрия (5—20 ммоль/л). К каждой смеси медленно при капывали раствор фуллерена C₆₀ в C₆H₅Cl (2.2 мг/мл) или CCl₄ (1 мг/мл). При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке получается гомогенный раствор желтого цвета. Затем под слабым вакуумом и при интенсивном перемешивании из раствора отгоняли растворители. Первая фракция содержала преимущественно ацетон. Азеотропная смесь органического растворителя (хлорбензола или четыреххлористого углерода) и воды образует вторую фракцию. Постепенно в процессе отгонки азеотропа фуллерен диспергируется в воде. При дальнейшей перегонке отделяется вода (показатель преломления $n = 1,3330$ при 20° С). Таким способом были получены дисперсии с содержанием C₆₀ 0.01—0.20 г/л, цвет которых при увеличении концентрации фуллерена меняется от желтоватого до коричневого. При разбавлении до 5×10^{-3} г/л и меньше дисперсии становятся светлыми и прозрачными.

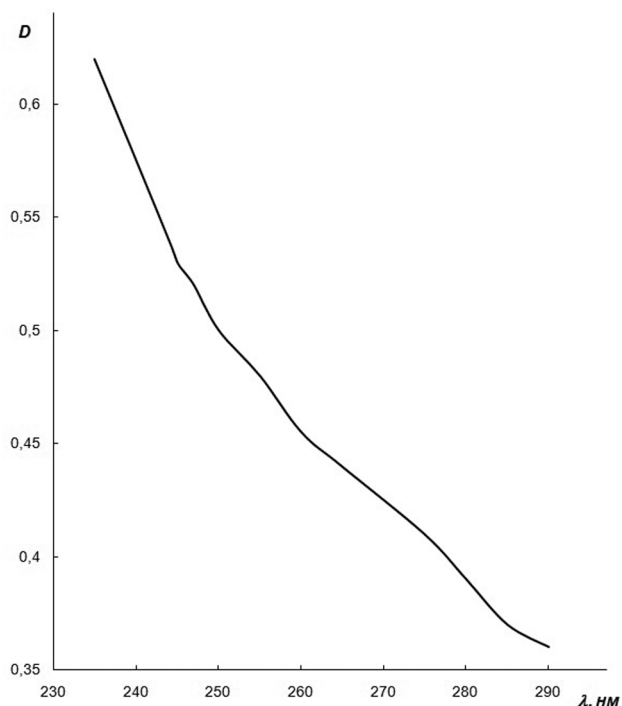


Рис. 1. УФ-спектр водной дисперсии фуллерена C₆₀ (концентрация $3 \cdot 10^{-3}$ г/л)

Отсутствие пика в УФ спектре дисперсии C₆₀ в воде (рис. 1) при длине волны $\lambda = 264$ нм, характерного для хлорбензола [10], указывает на его удаление из раствора. Следует отметить достаточно высокую устойчивость полученных дисперсий. Коагуляции не наблюдалось, по меньшей мере, в течение месяца.

Средний размер частиц в водной дисперсии C₆₀ рассчитывали по методу спектра мутности в соответствии с формулой [11]:

$$r_{\text{ср}} = \frac{\lambda_{\text{ср}} \alpha}{2\pi \mu_0},$$

где $\lambda_{\text{ср}}$ — среднегеометрическая длина волны использованного оптического диапазона; μ_0 — показатель преломления дисперсионной среды; α — коэффициент, зависящий от показателя n $\left(n = - \frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \lambda} \right)$.

Средний размер коллоидных частиц, стабилизированных додецилсульфатом натрия, составляет 24 нм.

Если к смеси вода — ацетон (1:3) без добавки стабилизатора медленно прикапывать раствор фуллерена C₆₀ в CCl₄ при интенсивном перемешивании, также образуется гомогенный раствор желтого цвета (исходный раствор C₆₀ в четыреххлористом углероде имеет фиолетовую окраску). При указанном изменении состава растворителя резко изменяется характер оптического спектра, т.е. проявляется сольватохромный эффект. В электронных спектрах раствора C₆₀ в четыреххлористом углероде наблюдаются особенности в областях $\lambda = 400$ —430 нм и 490—580 нм, тогда как в системе CCl₄ — вода — ацетон возникает сильная полоса поглощения во всем изученном диапазоне длин волн (рис. 2). Сольватохромизм в системе C₆H₅Cl — вода — ацетон был обнаружен ранее [12].

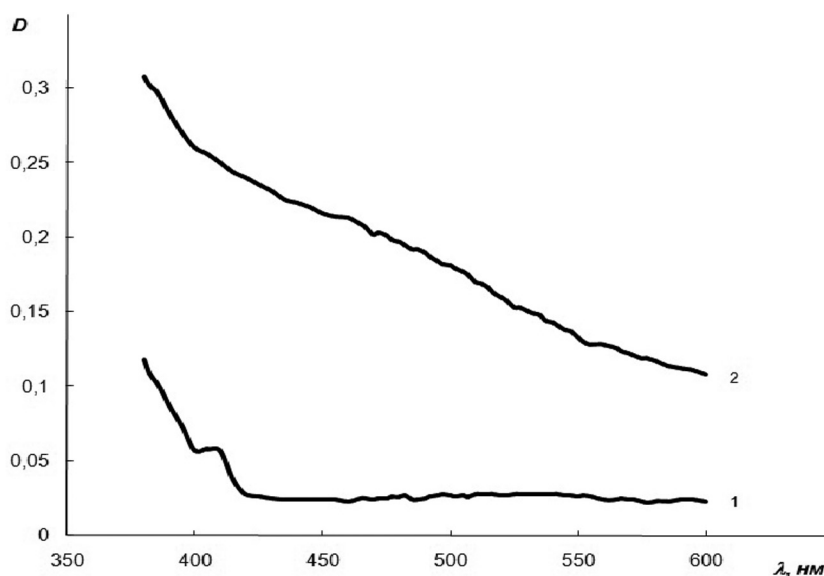


Рис. 2. Электронные спектры фуллерена C₆₀, растворенного в CCl₄ (1) и в смеси CCl₄ — вода — ацетон (2) (концентрация фуллерена $1,15 \cdot 10^{-2}$ г/л)

Причиной сольватохромизма является тенденция фуллеренов к агрегации: изменение состава растворителя ведет к укрупнению кластеров [1]. В процессе отгонки растворителей из раствора, приготовленного без добавки стабилизатора, устойчивой дисперсии не образуется, происходит коагуляция фуллерена. Стабилизирующее действие молекул додецилсульфата натрия проявляется, очевидно, в том, что они адсорбируются на поверхности кластеров C_{60} углеводородными радикалами, а их полярные группы образуют внешний слой и препятствуют коагуляции. В водном растворе будет происходить диссоциация полярных групп и строение дисперсной частицы фуллерена, стабилизированной додецилсульфатом натрия, можно представить следующим образом:



Таким образом, получены устойчивые водные дисперсии фуллерена C_{60} , не содержащие органических растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В.* // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
2. *Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. и др.* Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
3. *Scrivens W. A., Tour J. M., Creek K. E., et al.* // J. of American Chemical Society. 1994. V. 116. P. 4517.
4. *Wei X., Wu M., Qi L., et al.* // J. of Chemical Society. Perkin Transactions 2. 1997. № 7. P. 1389.
5. *Deguchi S., Alargova R. G., Tsujii K.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 9. P. 6013.
6. *Sayes C. M., Fortner J. D., Guo W., et al.* // Nano Letters. 2004. V. 4. № 10. P. 1881.
7. *Fortner J. D., Lyon D. Y., Sayes S. M., et al.* // Environmental Science and Technology. 2005. V. 39. № 12. P. 4309.
8. *Белоусов В. П., Белоусова И. М., Крисько А.В. и др.* // Журнал общей химии. 2006. Т. 76. № 2. С. 265.
9. *Andrievsky G. V., Klochkov V. K., Derevyanchenko L. I.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2005. V. 13. № 4. P. 363.
10. *Свердлова О. В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
11. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1977. 176 с.
12. *Целуйкин В. Н., Канафьева О. А.* // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 3—4. С. 108.

Целуйкин Виталий Николаевич — д.т.н., профессор кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.; e-mail: tseluikin@mail.ru

Канафьева Ольга Александровна — студентка 5 курса, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.

Неверная Ольга Геннадьевна — к.х.н., доцент кафедры Физическая и органическая химия, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Tseluikin Vitalii N. — grand PhD (Eng.), professor of Physical and Organic Chemistry chair, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru

Kanaf'eva Olga A. — 5th-year student, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

Nevernaya Olga G. — PhD (Chem.), associate professor of Physical and Organic Chemistry chair Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University