

PACS numbers: 61.30.Jf, 64.75.Bc, 64.75.Xc, 82.30.Vy, 82.35.Np, 82.45.Wx, 82.80.Fk

## Взаимодействие растворимых углеродных наноструктур с ароматическими растворителями

Н. С. Аникина, О. Я. Кривущенко, О. В. Мильто, Е. П. Золотаренко,  
Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко

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

Изучена реакция растворения фуллерена  $C_{60}$  в монозамещённых бензола. Применён метод сопоставления физических свойств молекул растворителя с характеристиками реакций в предположении их донорно-акцепторного механизма. Открыт эффект электронодонорных заместителей ароматического кольца.

Вивчено реакцію розчинення фуллерену  $C_{60}$  у монозаміщених бензолу. Застосовано методу зіставлення фізичних властивостей молекул розчинника з характеристиками реакцій у припущенні їх донорно-акцепторного механізму. Відкрито ефект електронодонорних замісників ароматичного кільця.

The reactions of fullerene  $C_{60}$  dissolution in benzene monosubstituted compounds are studied. The comparison method of the physical properties of the solvent molecules with the reactions characteristics is used on the assumption of their donor–acceptor mechanism. The effect of electron-donor substituents of the aromatic ring is discovered.

**Ключевые слова:** фуллерен, ароматические углеводороды, электронные эффекты заместителей, потенциалы ионизации.

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

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых направлений в химии фуллеренов является установление закономерностей их взаимодействия с молекулами растворителей. Интерес к химии растворения фуллерена  $C_{60}$ , как к молекуле с уникальным строением, вызван как прикладной, так и фундаментальной значимостью этой проблемы.

### 1.1. Подходы и физические параметры растворителей, используемые при интерпретации эффектов растворения фуллереновых молекул

Процесс растворения  $C_{60}$  рассматривается преимущественно с позиций подобия, таких как «Подобное растворяет подобное», а также широко применяемого метода «Концепции молекулярного подобия» (КМП). В качестве факторов подобия используется «удельная энтальпия испарения», «полярность», «объем» молекулы растворителя [1, 2] и другое. Способность молекулы  $C_{60}$  растворяться в ароматических растворителях часто объясняют магнитным взаимодействием кольцевых токов ароматических колец растворителя и шестигранников молекул фуллерена [3].

Выполнялся также поиск физико-химического «Универсального параметра», непосредственно влияющего на величину растворимости  $C_{60}$ , в качестве которого рассматривались «поляризуемость»  $[(n^2 - 2)/(n^2 + 2)]$ , «полярность»  $[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$ , «молярный объем» и «параметр растворимости Гильдебранда» [1–3]. Однако, как показали эти исследования, ни одно из рассматривавшихся свойств растворителя не может адекватно прогнозировать растворимость  $C_{60}$  [1] в том или ином растворителе. Исходя из этого, высказано предположение [1], что растворение  $C_{60}$  обусловлено одновременно протекающими процессами, общий энергетический эффект которых и определяет растворимость  $C_{60}$ . Решение задач такого типа выполняется в рамках КМП.

В работе [4] использован подход Файмина–Вильсона (Famini–Wilson), с дескрипторами: «Молярный объем» ( $V_m$ ), «Дипольный момент» ( $\mu$ ) и «Способность к образованию водородных связей» (BC), показавший, что чем больше  $V_m$  и  $\mu$  молекулы растворителя, тем ниже растворимость, а увеличение «Способности отдавать электронную пару» и «поляризоваться» — ее увеличивает.

В работе [5] решалось уравнение с четырьмя дескрипторами. Анализируя «поляризуемость»  $[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]$  по Лоренц–Лорентцу, «дипольный момент ( $\mu$ )», «параметр биполярности Камлетта–Тафта ( $\pi^*$ )» и «индекс полярности растворителя» авторы пришли к выводу, что максимальное влияние на величину растворимости  $C_{60}$  оказывает «поляризуемость растворителя» и весьма слабое — «дипольный момент» молекулы растворителя. Использование в работе [6] сочетания других параметров — таких как «способность к образованию водородной связи», по Камлету–Тафту, «параметр растворимости Гильдебранда» дало худшие результаты.

Сделана попытка использования расширенного уравнения Компеля–Пальма [7]. После исключения некоторых растворителей, отличающихся своими физико-химическими характеристиками («полярность»  $[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$ , «основность» по Пальму, «электро-

фильность» по Райхардту, а также параметрами «специфической сольватации»), которые, по мнению авторов, являются малозначимыми, — для обобщения данных по растворимости  $C_{60}$  предлагается двухпараметровое уравнение, включающее только «поляризуемость» и «плотность энергии когезии», определяемую квадратом параметра Гильдебранда « $\delta^2$ ».

В исследовании [8] помимо эмпирических характеристик растворителя, таких как «объем насыщенной поверхности», «средняя поляризуемость», учитывались «квантово-химические» — энергии ВЗМО и НСМО и ряд других. Как показали расчеты, параметрами, определяющими растворимость  $C_{60}$ , являются «молярный объем» и «поляризуемость».

Пятипараметрическое уравнение регрессии Камлета–Тафта–Абрахама [9] использовано для обобщения результатов по растворимости  $C_{60}$  в 20 растворителях. В этом случае кроме «сольватационных параметров» учитывались «избыточная молярная рефракция» и «коэффициент распределения фуллерена  $C_{60}$  между водой и растворителем». Эти расчеты показали, что основными параметрами растворителя, определяющими растворимость  $C_{60}$ , являются «избыточная рефракция», «биполярность» и «способность выступать в качестве акцептора водородной связи».

В работе [10], с применением многократной линейной регрессии и разделением на группы соединений, входящих в обучающую выборку, согласно их химической природе, в качестве дескрипторов использовали «топологические показатели» и «параметр поляризуемости» растворителя.

Выполнен также поиск «универсального» параметра для прогнозирования растворимости  $C_{60}$  с использованием трехпараметрического подхода Хенсена [11], с учетом трех видов молекулярных взаимодействий: «дисперсионного», «прямого электростатического», и способность к образованию «водородной связи». В результате этих расчетов определен составной «параметр сродства» — число «RED», предлагаемое для качественной оценки растворимости  $C_{60}$ . Хорошим растворителем фуллерена считается вещество, для которого  $RED < 1$ .

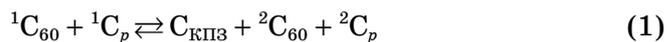
## **1.2. Концепция механизма растворения фуллереновых молекул, предлагаемая для обсуждения**

В настоящей работе процесс растворения фуллерена  $C_{60}$  рассматривается в рамках закономерностей межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия (ДАВ). Такой подход выбран на том основании, что вещества, заметно растворяющие  $C_{60}$ , как показал выполненный анализ, имеют одно общее свойство — их молекулы являются донорами  $\pi$ -электронов. Это — ароматические углеводо-

роды, а также алифатические углеводороды, содержащие атомы с неподеленной парой  $\pi$ -электронов. В свою очередь, молекула фуллерена  $C_{60}$ , имеющая уникальное строение, заключающееся в насыщенности сопряженных связей и отсутствии заместителей, является акцептором  $\pi$ -электронов. Она обратимо восстанавливается в основном и возбужденном состояниях [12–15]. Известны донорно-акцепторные комплексы (ДАК), в которых роль акцепторов выполняют молекулы фуллерена  $C_{60}$  [16–20]. Поэтому в данном случае выполняются главные условия необходимые для возникновения межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия. Весомым аргументом, подтверждающим правильность выбранного подхода, может служить существование корреляции растворимости  $C_{60}$  с электронодонорной способностью (ЭДС) молекул растворителя.

В качестве меры ЭДС соединения используют ряд физико-химических параметров, а также термодинамические характеристики соединения. Наиболее адекватными параметрами считаются константа равновесия ( $K_{РАВ}$ ) реакции ДАВ, а также потенциалы ионизации ( $\phi$ ) молекул-доноров.

При донорно-акцепторном механизме реакции растворения фуллерена  $C_{60}$  с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ) по уравнению (1)



растворимость фуллерена ( $P_{C_{60}}$ ) численно равняется константе равновесия  $K_{РАВ}$ , что видно из уравнений

$$K_{РАВ} = C_{КПЗ} \cdot {}^2C_{60} \cdot {}^2C_p / {}^1C_{60} \cdot {}^1C_p, \quad (2)$$

где

$${}^1C_{60} = {}^2C_{60} \quad (3)$$

— растворяемое кристаллическое вещество, а

$${}^1C_p = {}^2C_p \quad (4)$$

— постоянные, из-за низкой растворимости  $C_{60}$ ; следовательно,

$$K_{РАВ} = C_{КПЗ}. \quad (5)$$

При равновесии

$$C_{КПЗ} = P_{C_{60}}; \quad (6)$$

поэтому

$$K_{\text{РАВ}} = P_{C_{60}}. \quad (7)$$

Здесь  ${}^1C_{60}$  и  ${}^1C_p$  — исходные концентрации кристаллического фуллерена и растворителя соответственно;  $C_{\text{КПЗ}}$  — равновесная концентрация комплекса с переносом заряда;  ${}^2C_{60}$  и  ${}^2C_p$  — соответственно концентрации кристаллического фуллерена и растворителя в продукте реакции.

Это дает возможность сопоставлять опубликованные значения  $P_{C_{60}}$ , как меры ЭДС молекулы растворителя, с уже известными мерами, полученными независимыми методами, а также с физическими параметрами молекул растворителя, отражающими их дативную способность. Такими параметрами могут быть: потенциал ионизации  $\varphi$  [эВ] и дипольный момент  $\mu$  [D] молекул растворителя, а также значения электроотрицательности  $\chi$  [эВ] и мезомерного эффекта (М.э.) заместителей.

База экспериментальных данных по растворимости  $C_{60}$  взята из работ [1, 21–23].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

### 2.1. Растворение $C_{60}$ в галогенбензолах

Изучению растворимости молекулы  $C_{60}$  в галогенбензолах посвящено много работ, что позволяет делать достаточно реалистичные выводы о протекании самого процесса, поскольку результаты разных авторов несколько различаются, для наших исследований использованы результаты работы [23].

Экспериментальные данные, полученные разными исследователями, свидетельствуют о том, что растворимость фуллерена  $C_{60}$  в галогенбензолах растет в ряду заместителей:

$$-F < -I < -Br < -Cl, \quad (8)$$

резко падая во фторбензоле.

Поскольку результаты растворителей  $C_{60}$  разных авторов несколько различаются, для наших исследований использованы результаты работы [23]. В этой работе дано низкое значение растворимости  $C_{60}$  в бромбензоле. Учитывая, что во всех соотношениях, где отсутствует параметры растворимости, наблюдается линейная зависимость (см. далее рис. 5 и рис. 6), мы исправили значение 2,8 мг·мл<sup>-1</sup> на 4,6 мг·мл<sup>-1</sup>. При этом, как видно из рис. 1–4, растворимость  $C_{60}$ , равная 4,6 мг·мл<sup>-1</sup>, укладывается на прямую графиков.

Для подтверждения нашей концепции целесообразно было бы показать влияние заместителей на растворимость фуллеренов в монозамещенных бензолах.

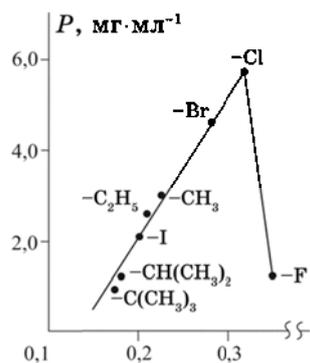


Рис. 1. Зависимость растворимости  $C_{60}$  от положительных М.э. заместителей.

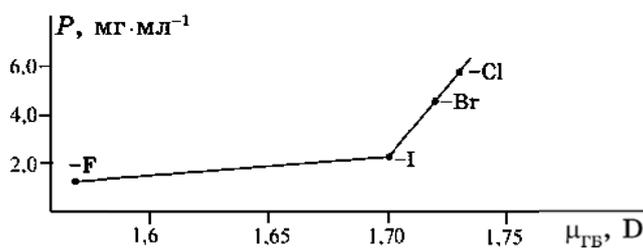


Рис. 2. Соотношение между растворимостью  $C_{60}$  и дипольными моментами галогенбензолов.

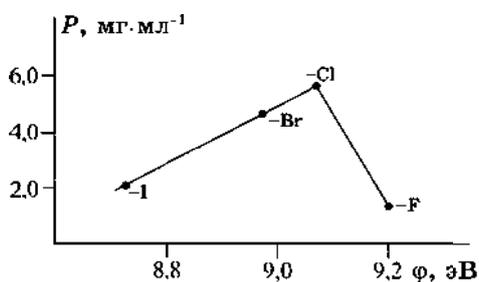


Рис. 3. Корреляция между растворимостью  $C_{60}$  и потенциалами ионизации галогенбензолов.

В качестве меры М.э. галогенных заместителей в бензоле ( $M_{ГВ}$ ) в Дебаях, использовали разность дипольных моментов ( $\mu_{ГВ}$ ) галогенбензолов ( $C_6H_5-X$ ) и дипольных моментов ( $\mu_{Ал}$ ) алифатических галогенов ( $C_2H_5-X$ ), для которых мезомерный эффект невозможен [24], где «X» — это -F, -Cl, -Br, -I,

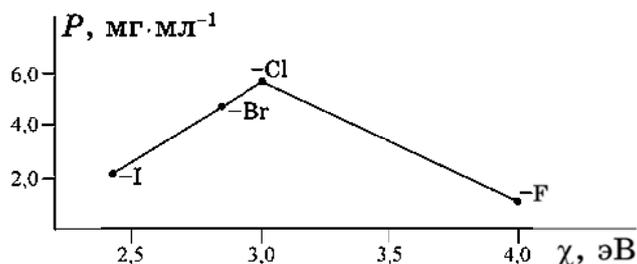


Рис. 4. Корреляция между растворимостью C<sub>60</sub> и значениями электроотрицательностей галогенных заместителей.

ТАБЛИЦА 1. Физико-химические параметры монозамещенных галогенбензолов и галогенных заместителей [23].

№ п/п	Заместители	Растворимость C <sub>60</sub> P, мг·мл <sup>-1</sup>	Мезомерный эффект M [D]	Дипольный момент μ [D]	Потенциал ионизации φ, эВ	Электроотрицательность χ, эВ
1	-F	1,2	+0,35	1,57	9,20	4,00
2	-Cl	5,7	+0,32	1,73	9,07	3,00
3	-Br	4,6	+0,28	1,72	8,98	2,85
4	-I	2,1	+0,20	1,70	8,73	2,44

$$M_{ГБ} = \mu_{ГБ} - \mu_{АЛ} \tag{9}$$

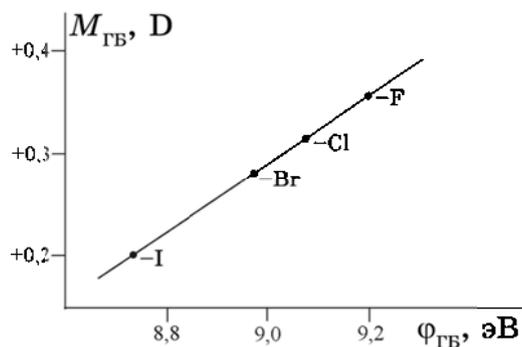
Определенные таким образом мезомерные эффекты галогенных заместителей растут от йода к фтору (табл. 1) в следующей последовательности

$$-I < -Br < -Cl < -F, \tag{10}$$

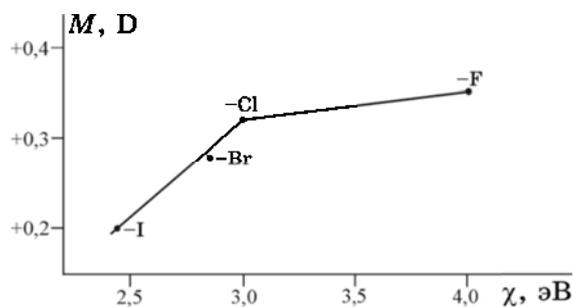
тогда как дипольные моменты галогенбензолов, в значениях которых должен проявляться мезомерный эффект заместителя [25], располагаются в последовательности, соответствующей увеличению растворимости молекул C<sub>60</sub> т.е. соответственно последовательности (8) с резким падением для фторбензола. Неподчинение значения μ<sub>ФБ</sub> последовательности мезомерных эффектов (10), имеющего низкое значение μ<sub>ФБ</sub> = 1,57D, можно считать исключением из правила «мезомерных эффектов».

Графические формы зависимости P<sub>C<sub>60</sub></sub> = f(M) и P<sub>C<sub>60</sub></sub> = f(μ<sub>ГБ</sub>), приведенные на рис. 1 и рис. 2 соответственно показывают, что растворимость в ряду заместителей

$$-I < -Br < -Cl \tag{11}$$



**Рис. 5.** Корреляция между мезомерными эффектами галогенных заместителей и потенциалами ионизации галогенбензолов.



**Рис. 6.** Соотношение между мезомерными эффектами галогенных заместителей и электроотрицательности атомов галогенов.

растет прямо пропорционально значениям  $M_{GB}$  заместителей и  $\mu_{GB}$ .

Характер соотношений параметров, приведенных на рис. 1 и рис. 2, подтверждает донорно-акцепторный механизм растворения фуллерена  $C_{60}$ , поскольку, согласно закономерностям межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, приводящего к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ)  $\pi$ -типа, стабильность комплекса, а значит и растворимость, тем выше, чем больше плотность  $\pi$ -электронной системы ароматического ядра молекулы растворителя, т.е. чем больше М.э. заместителя.

В то же время, прямая пропорциональная зависимость между  $P_{C_{60}}$  и потенциалами ионизации  $\phi_{GB}$ , а также между  $P_{C_{60}}$  и электроотрицательностью  $\chi_{GB}$  (рис. 3 и рис. 4) противоречит концепции донорно-акцепторных взаимодействий. Однако таким же противоречием (назовем его эффектом потенциала ионизации «Эффект-PI»), являются линейные зависимости между мезомерными эффектами галогенных заместителей и потенциалами ионизации галогенбензолов  $M_{GB}/\phi_{GB}$ , а также между М.э. и электроотрицательностями галоген-

ных атомов  $M_{ГВ}/\chi_{ГВ}$  рис. 5 и рис. 6 соответственно. Это означает, что «Эффект-PI» является объективным свойством монозамещенных бензолов с электронодонорными заместителями, и, в данном случае, молекула  $C_{60}$  гармонично вписывается в существующую мало исследованную систему химических и квантово-химических процессов, связанных со взаимодействием неразделенной пары атомов  $p$ -электронов заместителей с  $\pi$ -электронной системой бензольного ядра, а также взаимодействием  $\pi$ -электронной системы бензольного ядра с электроноакцепторами.

Ряд эффектов этих процессов был выявлен при изучении механизма реакции растворения  $C_{60}$  благодаря ее высокой чувствительности к электронным эффектам заместителей ароматического кольца. Например, при сопоставлении растворимости  $C_{60}$  с составом моонитроизомеров в продукте нитрования монозамещенных бензола, был открыт эффект упорядочения мета-нитроизомеров [26]; при исследовании растворимости  $C_{60}$  в метил-полизамещенных бензолах — эффект *мета*-положения полизамещенных бензола [27] и ряд других ранее не исследовавшихся эффектов.

## 2.2. Растворение $C_{60}$ в алкилбензолах

Растворимость фуллерена  $C_{60}$  в алкилбензолах (табл. 2) растет в ряду алкильных заместителей:



Алкильным заместителям бензола приписывается положительный мезомерный эффект, растущий в ряду (12), и положительный индуктивный эффект (+I), растущий в противоположном направлении. Доминирующим считается последний.

По своей природе алкильные заместители не могут быть ни донорами ни акцепторами  $\pi$ -электронов. Их +M.э. можно назвать квантово-химической величиной, т.к. его теоретическое объяснение Малликеном дано на основе метода МО и сводится к тому, что меж-

ТАБЛИЦА 2. Физико-химические параметры алкилбензолов.

№ п/п	Заместители	Растворимость $C_{60}$ $P$ , мг·мл <sup>-1</sup>	Мезомерный эффект $M [D]$	Потенциал ионизации $\phi$ , эВ	Электроотрицательность $\chi$ , эВ
1	-CH <sub>3</sub>	3,0	+0,227*	8,82	2,580*
2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6	+0,204*	8,76	2,501*
3	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,2	+0,178*	8,69	2,336*
4	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,9	+0,175*	8,68	2,310*

ду алкильной группой и  $\pi$ -электронной системой бензольного ядра существует сопряжение, аналогичное  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиям. Это сопряжение Малликен назвал гиперконъюгацией (ГК).

Концепция ГК разделяется не всеми исследователями. Часто при интерпретации эффектов, аналогичных эффекту мезомерии, концепции ГК предпочитают концепцию индуктивности или стерических и сольватационных эффектов. Тем не менее, существует большое количество реакций, в которых алкильные заместители ведут себя как заместители-доноры  $\pi$ -электронов. В данном случае, для сопоставительного исследования, в качестве независимой меры донорной способности алкильных заместителей, мы использовали значения  $\sigma_c$ -констант алифатических заместителей и относительные скорости ( $K_{\text{отн}}$ ) реакции моногидролиза *n*-алкилбензгидрилхлорида.

Количественно значение  $\sigma_c$ -константы представляет собой разность

$$\sigma_c = \sigma - \sigma_1, \quad (13)$$

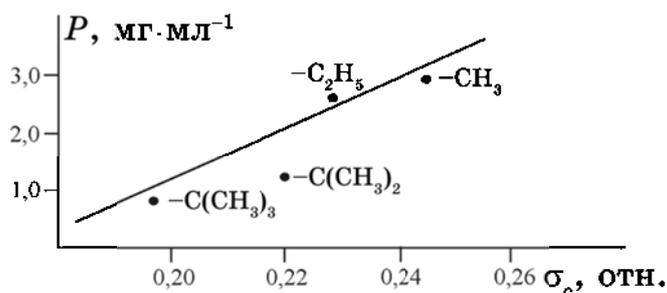


Рис. 7. Корреляция между растворимостью  $S_{60}$  в алкилбензолах и  $\sigma_c$ -константами алкильных заместителей.

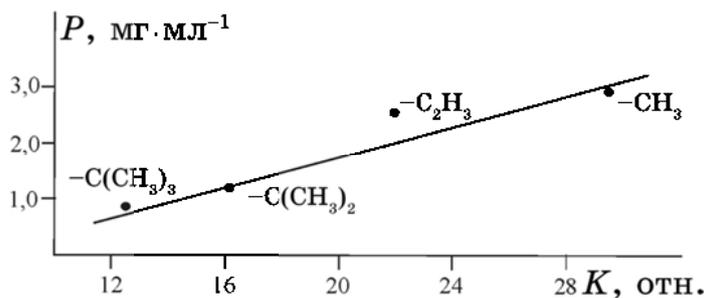


Рис. 8. Корреляция между растворимостью  $S_{60}$  и значениями относительных скоростей реакции моногидролиза *n*-алкилбензгидрилхлорида.

здесь  $\sigma$  — константа Гаммета, а  $\sigma_1$  — индуктивная константа заместителя [30].

М.э. алкильных заместителей впервые замечен при изучении реакции гидролиза *n*-алкилбензгидрилхлорида [24], который должен протекать легче в том случае, когда в ароматическом цикле молекулы имеются группы, повышающие электронную плотность в реакционном центре. Оказалось, что относительная скорость гидролиза  $K_{\text{отн}}$  растет в ряду заместителей от *трет*-бутильной к метильной группе, т.е. противоположно ожидаемому по индуктивному направлению действия заместителей. В таком же порядке растет и растворимость  $S_{60}$  — прямо пропорционально значениям  $\sigma_{\text{C}}$ -констант (рис. 7) и значениям  $K_{\text{отн}}$  (рис. 8).

Это означает, что растворимость  $S_{60}$  в моноалкилбензолах прямо пропорциональна плотности  $\pi$ -электронной системы ароматического ядра алкилбензолов, что является весомым аргументом в пользу донорно-акцепторного механизма растворения  $S_{60}$  в алкилбензолах. Однако и здесь, как и в случае растворения  $S_{60}$  в галогенбензолах, растворимость  $S_{60}$  прямо пропорциональна потенциалам ионизации моноалкилбензолов ( $\phi_{\text{AB}}$ ) рис. 9, т.е. и в этой системе наблюдается «Эффект-PI». Значения  $\sigma_{\text{C}}$ -констант и  $K_{\text{отн}}$  также прямо про-

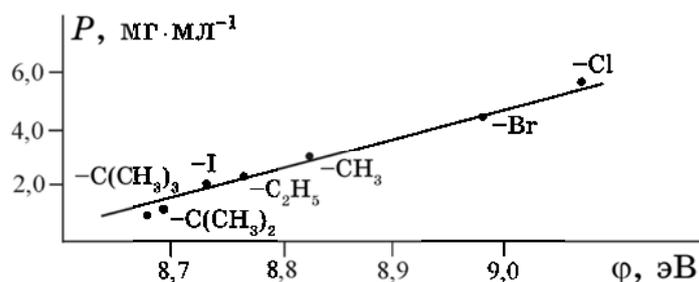


Рис. 9. Корреляция растворимости  $S_{60}$  в алкил- и галогенбензолах с потенциалами ионизации этих растворителей.

ТАБЛИЦА 3. Рассчитанные значения мезомерного эффекта и электроотрицательности алкильных заместителей бензола по уравнениям (14)–(18).

№ п/п	Заместители	Рассчитанные значения $M$ [D] алкильных заместителей по уравнениям:			Рассчитанные значения $\chi$ [эВ] по уравнениям	
		(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
1	-CH <sub>3</sub>	0,228	0,229	0,225	2,587	2,573
2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,207	0,201	0,204	2,528	2,474
3	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,182	0,176	0,176	2,322	2,350
4	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,179	0,173	0,174	2,278	2,342

порциональны значениям  $\varphi_{\text{АБ}}$ , таким образом, наблюдается полная качественная и количественная аналогия соотношений физических параметров молекул алкилбензолов и галогенбензолов. Как видно из рис. 9, значения растворимости  $S_{60}$  в галогенбензолах и алкилбензолах лежат на одной прямой. Это означает, что между всеми физическими свойствами молекул алкилбензолов и галогенбензолов существуют линейные корреляции.

В связи с этим по уравнениям (14)–(18), выведенным нами для физических свойств галогенбензолов в ряду Cl, Br, I,

$$M = 0,13 + 0,033P, \quad (14)$$

$$M = 0,35\varphi - 2,83, \quad (15)$$

$$M^* = 0,22\chi^* - 0,348, \quad (16)$$

$$\chi = 1,15P + 2,146, \quad (17)$$

$$\chi^* = 1,65\varphi - 11,98, \quad (18)$$

подставляя в уравнения значения физических параметров алкилбензолов, получены «расчетные значения» мезомерных эффектов ( $M^*$ ) и «электроотрицательности» ( $\chi^*$ ) алкильных заместителей. Результаты расчетов сведены в табл. 3. При расчете « $M$ » по уравнению (16), подставляли значения  $\chi^*$ , рассчитанное по уравнению (18).

Рисунки 10, 11, 12 демонстрируют линейные корреляции параметров соответственно  $P_{\text{АБ}}$ ,  $K_{\text{ОТН}}$  и  $\sigma_{\text{С}}$  с усредненными значениями  $M^*$ . Линейные корреляции этих же параметров с усредненными значениями  $\chi^*$  в графическом виде здесь не приведены.

Приведенные здесь результаты сопоставительного исследования подтверждают донорно-акцепторный механизм растворения фуллерена  $S_{60}$  в монозамещенных бензолах. Кроме того, при использовании этого метода впервые выявлено, что электронные эффекты галогенных и алифатических заместителей в реакциях межмолекулярных взаимодействий с переносом заряда подчиняются одним и тем же закономерностям, что говорит об одинаковом механизме растворения  $S_{60}$  в галогенбензолах и алкилбензолах.

### 2.3. О растворении $S_{60}$ в замещенных бензолах и их потенциалах ионизации

Изучение механизма растворения фуллерена  $S_{60}$  позволяет сделать заключение, что оценка электронодонорной силы соединения по значению его потенциала ионизации не всегда правомерна. Например, отмечается [28], что аминогруппа, являющаяся заместителем первого рода, имеет более сильные электронодонорные свойства, чем фенольная группа, поскольку экспериментальное значение по-

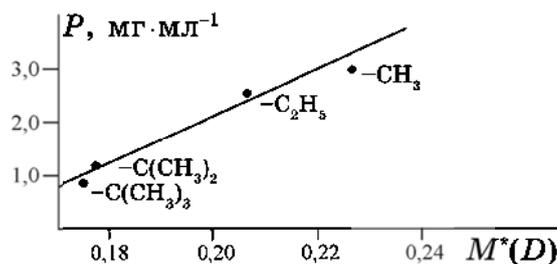


Рис. 10. Корреляция между растворимостью  $C_{60}$  в алкилбензолах и рассчитанными значениями М.э. алкильных заместителей.

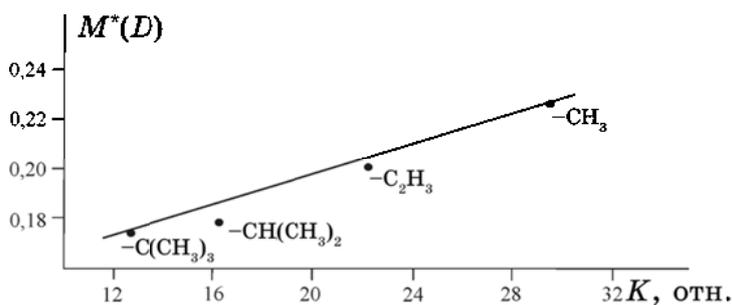


Рис. 11. Корреляция рассчитанных значений мезомерных эффектов алкильных заместителей с относительной скоростью моногидролиза *n*-алкилбензилхлорида.

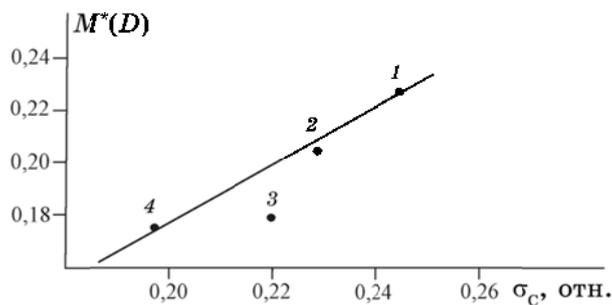


Рис. 12. Линейная корреляция рассчитанных значений мезомерных эффектов алкильных заместителей бензола с  $\sigma_C$ -константами.

тенциала ионизации фенола больше, чем у анилина, упуская при этом из виду значения их положительных мезомерных эффектов (см. далее табл. 6).

Следовательно, при переходе от анилина к фенолу наблюдается «Эффект-PI»: положительный М.э. растет параллельно с потенциа-

лами ионизации соединений.

Такой же принцип используется при оценке электронодонорных свойств галогенбензолов [ОХН].

Электронодонорные свойства бензола и фторбензола считаются равными на том основании, что их потенциалы ионизации практически одинаковые — 9,24 эВ и 9,20 эВ соответственно. Если бы это соответствовало действительности, то дативное свойство йодбензола, потенциал ионизации которого равен 8,73 эВ, должно быть выше, чем, например, у хлорбензола, что на самом деле не так — растворимость  $C_{60}$  в хлорбензоле равна 5,7 мг·мл<sup>-1</sup>, а мезомерный эффект хлорного заместителя равен 0,35D, тогда как для йодного заместителя растворимость  $C_{60}$  равна 2,1 мг·мл<sup>-1</sup>, а мезомерный эффект равен +0,21D (см. далее табл. 6).

Особенно это касается мезитилена, которому приписывается высокая электронодонорная способность. Например, в работе [11] рассчитанный параметр сродства  $RED$  для мезитилена равняется 1,182, что означает, согласно принятому в работе положению, низкую растворяющую способность этого соединения по отношению к растворимости в нем фуллерена  $C_{60}$ , что и отвечает действительности: растворимость  $C_{60}$  в нем равняется 1,5 мг·мл<sup>-1</sup>, т.е. такая же, как в бензоле. Тем не менее, мезитилен получил положительную оценку «Good», тогда как толуол, чей параметр сродства  $RED = 0,970$ , что означает более высокую растворяющую способность  $C_{60}$ , — оценку «Bad», хотя растворимость в нем  $C_{60}$  в два раза выше, чем в мезитиле и составляет — 3,0 мг·мл<sup>-1</sup>. При этом потенциалы ионизации мезитилена и толуола равны соответственно 8,39 эВ и 8,82 эВ.

Детальное обсуждение характера линейных корреляций  $P_{C_{60}}$  и М.э. с потенциалами ионизации замещенных бензола выходит за рамки данной работы и является темой отдельного исследования. Предварительные результаты исследования в краткой форме опубликованы в [26, 29].

#### 2.4. Растворение фуллерена $C_{60}$ в монозамещенных бензолах с электроноакцепторными заместителями

Анализ экспериментальных данных показывает, что «Эффект-PI» наблюдается только в том случае, когда заместители бензольного кольца являются  $\pi$ -электронодонорами. Например, отрицательные мезомерные эффекты электроноакцепторных заместителей соединений бензальдегид (№ 1), бензонитрил (№ 2), нитробензол (№ 3) (табл. 4) растут в ряду:



Это равносильно тому, что в этом ряду уменьшается их положительное мезомерное действие, а значит уменьшается и плотность  $\pi$ -электронной системы бензольных циклов, и в этом же ряду растут потенциалы ионизации этих соединений. Это находится в соответствии с закономерностями классической электронной теории.

Что касается характера изменения растворимости  $C_{60}$  в этом ряду, то для окончательного решения этого вопроса пока еще недостаточно экспериментального материала. Необходимо учитывать, что реакционная активность  $\pi$ -электронной системы бензольного ядра в реакциях донорно-акцепторных взаимодействий зависит не только от ее плотности, но и от ее подвижности и сродства к электрону реагента. Кроме того, необходимо учитывать, что согласно литературным источникам [28], дипольные моменты этих соединений направлены в сторону заместителей, которые, следовательно, несут отрицательный заряд, и молекулы  $C_{60}$  могут непосредственно взаимодействовать с заместителями.

## 2.5. Растворение $C_{60}$ в алифатических углеводородах, содержащих атом галогена

Подтверждением донорно-акцепторного механизма растворения  $C_{60}$  в алифатических углеводородах служит то обстоятельство, что фуллерен  $C_{60}$ , который практически не растворяется в алифатических и алициклических углеводородах, начинает растворяться при замещении водорода соединения атомом галогена.

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что в насыщенных углеводородах, содержащих атом галогена со связью  $R-C(sp^3)-X$ , где  $X = -Cl, -Br, -I$ , независимо от природы углеводородного остатка « $R-$ » (является ли он алифатическим или алициклическим насыщенным углеводородом) реакция растворения  $C_{60}$  протекает в соответствии с требованиями классической электронной теории. Растворимость  $C_{60}$  растет в ряду заместителей:  $-Cl < -Br < -I$ , т.е. обратно пропорционально электроотрицательностям галогенных атомов и потенциалам ионизации молекул растворителей. При этом реагирующим фактором является неподеленная пара электронов галогенных заместителей.

Обзор литературных данных показал, что электронодонорные свойства галогенпроизводных углеводородов со связью  $C(sp^3)-X$ , систематически не исследовались. В этом плане особый интерес представляют замещенные бензолы, в которых атом галогена находится в боковой цепи. Это означает, что в молекуле имеются два реакционных центра —  $\pi$ -электронная система бензольного цикла и неподеленная пара  $\pi$ -электронов галогенных заместителей. И до настоящего времени еще существует проблема, требующая ответа на вопрос, — активность какого центра в данном случае превалиру-

**ТАБЛИЦА 4.** Физико-химические параметры монозамещенных бензола, содержащих электроноакцепторные заместители.

№ п/п	Заместители	Растворимость $C_{60}$ $P$ , мг·мл <sup>-1</sup>	Мезомерный эффект [D] [24]	Потенциал ионизации $\phi$ , эВ
1	-CHO	0,41	-0,22	9,53
2	-C≡N	0,40	-0,39	9,70
3	-NO <sub>2</sub>	0,80	-0,69	9,92

**ТАБЛИЦА 5.** Значения растворимости фуллерена  $C_{60}$  потенциалов ионизации растворителей и электроотрицательности заместителей.

№ п/п	Растворители	$P_{C_{60}}$ , мг·мл <sup>-1</sup>	$\phi$ , эВ	$\chi$ , эВ
1	Циклогексил хлорид	0,53	—	3,00
2	Циклогексил бромид	2,20	10,5	2,85
3	Циклогексил йодид	8,06	9,5	2,44
4	1-Хлорпропан	0,02	—	3,00
5	1-Бромпропан	0,05	—	2,85
6	1-Йодпропан	0,17	—	2,44
7	Бромометил	—	10,54	2,85
8	Йодометил	—	9,54	2,44

ет в реакциях донорно-акцепторного взаимодействия.

Выше показано, что вид соотношений «растворимость  $C_{60}$ » — «физические параметры» молекул растворителей зависят от типа гибридизации атома углерода, связанного с заместителем. Поэтому, используя разработанный нами метод, по характеру изменения растворимости  $C_{60}$  при варьировании заместителей, можно определить, что участвует в переносе заряда от донора к акцептору — неразделенная пара  $\pi$ -электронов галогена, находящегося в боковой цепи или  $\pi$ -электронная система бензольного ядра. Предлагаемый метод основывается на сопоставительном исследовании «растворимости  $C_{60}$  с физико-химическими параметрами молекул растворителя».

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сведя в общую таблицу (табл. 6) информацию, обсуждавшуюся в таблицах 1, 2, 3, 5, 6, можно получить убедительную картину. Наглядность определяющей роли электронодонорных заместителей ароматического кольца в химической активности молекул растворителя очевидна.

**ТАБЛИЦА 6.** Сводная таблица растворимости  $C_{60}$  и физико-химических параметров растворителей.

№ п/п	Заместители	Растворимость $C_{60}$ $P$ , мг·мл <sup>-1</sup>	Мезомерный эффект $M$ , D	Дипольный момент $\mu$ , D	Потенциал ионизации $\phi$ , эВ	Электро- отрицательность $\chi$ , эВ
1	-OH	—	+3,06	—	8,50	—
2	-NH <sub>2</sub>	—	+2,47	—	7,70	—
3	-F	1,2	+0,35	1,57	9,20	4,00
4	-Cl	5,7	+0,32	1,73	9,07	3,00
5	-Br	4,6	+0,28	1,72	8,98	2,85
6	-I	2,1	+0,20	1,70	8,73	2,44
7	-CH <sub>3</sub>	3,0	+0,227*	—	8,82	2,580*
8	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6	+0,204*	—	8,76	2,501*
9	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,2	+0,178*	—	8,69	2,336*
10	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,9	+0,175*	—	8,68	2,310*
11	-CHO	0,41	-0,22	—	9,53	—
12	-C≡N	0,40	-0,39	—	9,70	—
13	-NO <sub>2</sub>	0,80	-0,69	—	9,92	—

Примечание: \* — Среднеарифметические значения рассчитанных  $M$ .э. и  $\chi$  приведенных в табл. 3.

Поскольку электронодонорная способность молекул растворителя определяется химическим составом и строением молекул и выражается параметрами, внесенными в табл. 6, то анализ полученных данных может пролить свет на особенности протекания взаимодействий и их взаимосвязь.

Из приведенного материала следует, что растворимость фуллере-на  $C_{60}$  в монозамещенных бензолах определяется плотностью  $\pi$ -электронной системы бензольного ядра.

Это заключение подтверждается существованием линейной зависимости между растворимостью  $C_{60}$  и значениями положительных мезомерных эффектов заместителей, определяемыми параметрами  $\sigma_s$ ,  $M$  и  $K_{отн}$ .

Также показано, что чем больше плотность  $\pi$ -электронной системы бензольного кольца соединения, тем выше растворимость  $C_{60}$  в этом соединении. При этом потенциал ионизации растворителей, в соответствии с закономерностями классической электронной теории, должен уменьшаться. Однако, как видно из таблицы 6, потенциал ионизации растет прямо пропорционально плотности  $\pi$ -электронной системы ароматического ядра молекулы растворителя. Этот эффект нами назван «эффектом потенциала ионизации» — «Эффект-PI».

Используя метод сопоставления, установлено, что «Эффект-PI» наблюдается только у заместителей первого рода.

Объяснить этот эффект можно, например, предположением о том, что положительные мезомерные эффекты галогенных и алифатических заместителей превалируют над их индуктивными эффектами.

Тогда, в случае галогенных заместителей, атомы галогенов должны быть заряжены положительно, а не отрицательно, согласно современным представлениям. Что касается алифатических заместителей, то их индуктивные и мезомерные эффекты положительны. При такой ситуации энергетическое поле положительных зарядов заместителя должно частично пассивировать подвижность  $\pi$ -электронной системы бензольного кольца пропорционально мезомерному эффекту заместителя.

Необходимо отметить, что в реакции межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия с переносом заряда, приводящего к образованию КПЗ, заряд, передающийся от донора к акцептору, не теряет связи с молекулой донора, т.е. ионизации молекулы донора как таковой не происходит. Возможно, этот процесс вообще не зависит от потенциалов ионизации реагирующих молекул. На это, в частности, указывает тот факт, что потенциал ионизации молекулы фуллере-на  $C_{60}$ , равный 7,6 эВ, значительно меньше потенциалов ионизации соединений, заместители которых имеют положительные мезомерные эффекты. Их значения приведены в табл. 7.

**ТАБЛИЦА 7.** Сводная таблица дескрипторов и их качественное влияние на растворимость  $C_{60}$ .

Литература	№ п/п	Дескрипторы	Качественное влияние увеличения параметра на растворимость $C_{60}$
[4]	1	Молярный объем $V_m$	уменьшает
	2	Дипольный момент $\mu$	уменьшает
	3	Способность к ВС	повышает
	4	Поляризуемость $fn$	повышает
[11]	5	Поляризуемость $fn$	повышает
	6	Биполярность $\pi^*$	слабое влияние
	7	Дипольный момент $\mu$	весьма слабое
[14]	8	Способность к ВС	дали худшие результаты
	9	Квадрат параметра Гильдебранда $\delta^2$	
[10]	10	Поляризуемость $fn$	повышает
	11	Когезия $\delta^2$	уменьшает
	12	Полярность $f\epsilon$	слабое влияние
	13	«Основность» по Пальму	слабое влияние
[12]	14	«Электрофильность»	слабое влияние
	15	Поляризуемость $fn$	увеличивает
	16	Молярный объем $V_m$	уменьшает
	17	Энергия НСМО	мало значимо
[5]	18	«Объем насыщенной поверхности»	мало значимо
	19	Проведена разбивка соединений на группы	приемлемое прогнозирование растворимости $C_{60}$
[19]	20	«Топологические показатели»	в каждой подгруппе за исключением подгрупп алифатических и ароматических углеводородов
	21	«Параметр поляризуемости»	алифатических и ароматических углеводородов
	22	«Сольватационные параметры»	слабое влияние
	23	«Коэффициент распределения $C_{60}$ между водой и растворителем»	слабое влияние
	24	«Биполярность»	основной параметр
	25	«Способность к ВС»	основной параметр
		«Избыточная молярная рефракция»	основной параметр

Более детальное рассмотрение сложной зависимости между растворимостью  $C_{60}$  и физико-химическими свойствами молекул растворителей выходит за рамки данной работы и является предметом отдельного исследования.

Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают высказанное нами предположение о донорно-акцепторном механизме растворения фуллерена  $C_{60}$  в органических углеводородах. Благодаря разработанной нами методике, открыт эффект электронодонорных заместителей, проявление которого наблюдается и в других системах, обсуждение, которых нам не удалось найти в литературных источниках.

В качестве примера приведем несколько проблемных ситуаций, в которых может быть использован разработанный нами метод оценки донорной способности углеводородов и их производных.

Одним из перспективных направлений практического применения фуллеренов является использование их в системах жидкокристаллических материалов, широко используемых в оптоэлектронике, дисплейной технике, возможно, в перспективе найдут применение и в солнечной энергетике. Наиболее актуальной проблемой этих систем является уменьшение времени переключения жидкокристаллических сред (ЖКС). Предполагается, что одним из возможных путей повышения быстродействия может быть создание дополнительной поляризации ЖК-системы, за счет введения в систему соединений с высоким значением дипольного момента, например, комплексов с переносом заряда. Экспериментально это предположение подтверждается результатами работы [19], в которой в качестве акцептора электронов в КПЗ использовались фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Считается, что, чем выше поляризован КПЗ (донор-фуллерен), тем выше его способность к дополнительной поляризации ЖК-системы и ориентации директора ЖК вдоль вектора диполя комплекса, что приводит к существенному увеличению быстродействия системы.

Эффективный перенос заряда между органическим донором и акцептором, зависит не только от сродства к электрону акцептора, но и от дативных свойств донора. Поскольку в работе [19] в комплексах, вводимых в ЖКС, варьировался только донор, в качестве которого использовались производные пиридина и анилина, то и изменение быстродействия ЖКС можно было связать с его влиянием. Однако было установлено, что замена донора не влияет на временные характеристики ЖКС. На основании этого сделано заключение, что быстродействие практически не зависит от природы органического донора.

Тем не менее, учитывая результаты, полученные в настоящей работе, такой вывод не может быть однозначным. В границах развиваемой нами концепции о электронодонорной активности органи-

ческих соединений, в реакциях межмолекулярного взаимодействия с переносом заряда, донорная активность производных пиридина и анилина, как показано в настоящей работе, очень низка. Роль акцептора в них играет фуллерен  $C_{60}$ . В анилине растворимость  $C_{60}$ , практически отсутствует, а в пиридине она ниже, чем в бензоле. В связи с этим, если повышение быстродействия ЖКС связано с дипольным моментом вводимого КПЗ, то роль природы донора, в изучаемом процессе, надо исследовать с более активными органическими донорами  $\pi$ -электронов, которые заметно растворяют фуллерен  $C_{60}$ .

Основным направлением публикаций, как показал обзор работ, посвященных изучению процесса растворения фуллерена  $C_{60}$ , является поиск линейных многопараметровых уравнений с целью использования их для прогнозирования растворимости фуллерена  $C_{60}$  в соединениях, для которых в настоящее время еще отсутствуют экспериментальные данные.

Из анализа публикаций видно, что исследования отличаются друг от друга количеством и составом соединений в выборках и сочетаниями используемых дескрипторов, приведенных в табл. 7.

Параметры, в той или иной степени отражающие распределение электронной плотности в молекуле растворителя, и такие как энергия ионизации молекулы, индуктивные и мезомерные эффекты заместителей алифатических и ароматических углеводородов, отличающихся наиболее высокой растворяющей способностью по отношению к фуллерену  $C_{60}$ , количество и распределение заместителей в молекулах растворителей в работах в качестве дескрипторов не используются. При этом в некоторых работах исключаются из рассмотрения параметры, связанные с электронодонорной активностью соединений, например, основность по Пальму и полярность, как малозначимые факторы [7].

В работе [31], в отличие от предыдущих работ, GSPR-GSAR-анализ использован с оптимальными дескрипторами, которые рассчитывались с помощью системы обозначений SMILES. Из-за довольно сложной координации между растворимостью фуллерена  $C_{60}$  и структурой растворителей для анализа GSPR выбран репрезентативный ряд производных бензола. Этим методом была получена большая разница между экспериментальными и расчетными значениями растворимости  $C_{60}$  в относительно (по мнению авторов) простых структурах: 1,2-диметилбензол, бромбензол и бензальдегид. Было сделано предположение, что эта разность обусловлена образованием особых соединений — кластеров растворителей вблизи молекул  $C_{60}$ . Кроме того делается заключение, что фуллерены и другие наноструктуры, вряд ли можно представить с помощью «классической» молекулярной схемы.

Мы полагаем, учитывая результаты, полученные в настоящей

работе, что последнее заключение не отвечает действительности. Напротив, рассматривая молекулу фуллерена  $C_{60}$  как «молекула-эталон», открывается широкая возможность изучения электронных эффектов заместителей.

Приведенные в данной работе результаты относительно механизма растворения фуллерена  $C_{60}$ , убедительно подтверждают высказанное нами предположение [26, 27, 29] о донорно-акцепторном механизме растворения фуллерена  $C_{60}$ . Одним из подтверждающих факторов является высокая чувствительность к электронным эффектам молекул растворителя. Поэтому использование, в качестве дескрипторов, параметров (отражающих электронное состояние в реакционных центрах молекулы растворителя), делает выбор дескрипторов (при использовании метода КМП) целенаправленным, и, следовательно, более результативным.

Необходимо также отметить, что растворимость фуллерена  $C_{60}$  в ароматических углеводородах зависит не только от плотности  $\pi$ -электронной системы бензольного кольца, но и от ее подвижности. Поэтому при комплектовании выборки необходимо отделять соединения с разной степенью гибридизации атома углерода, связанного с заместителем.

#### 4. ВЫВОДЫ

Основные результаты, выполненного сопоставительного анализа значений растворимостей фуллерена  $C_{60}$  с физико-химическими параметрами молекул растворителей, заключаются в следующем:

- выполнен сопоставительный анализ значений растворимостей фуллерена  $C_{60}$  с физико-химическими параметрами молекул растворителей, для выявления механизма реакций растворения  $C_{60}$ ;

- установлено, что растворение фуллерена  $C_{60}$  является реакцией межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия с переносом заряда, приводящего к образованию комплексов с переносом заряда;

- определено, что константа равновесия реакции растворения  $C_{60}$  численно равна растворимости  $C_{60}$ , что дает возможность использовать значения растворимости  $C_{60}$  в качестве меры  $\pi$ -электронной силы молекулы растворителя;

- открыт эффект прямой пропорциональности между потенциалами ионизации молекул монозамещенных бензола, содержащих заместители первого рода, с плотностью  $\pi$ -электронной системы бензольного ядра, который мы назвали эффектом потенциала ионизации — «Эффект-PI»;

- высказано предположение о том, что внутримолекулярный перенос заряда неподеленной пары  $p$ -электронов заместителя в  $\pi$ -электронную систему бензольного ядра не зависит от электроотри-

цательности заместителя, так же как межмолекулярный перенос заряда от молекулы-донора на молекулу-акцептор не зависит от потенциалов ионизации взаимодействующих молекул;

— впервые получены значения электроотрицательностей и мезомерных эффектов алкильных заместителей бензола.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Ruoff, D. S. Tse, P. Malhotra, and D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **97**: 3379 (1993).
2. В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Ожунь, *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. Y. Marcus, *J. Phys. Chem. (b)*, **101**, No. 22: 8617 (1997).
6. R. W. Taft, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **1**: 485 (1981).
7. Р. Г. Макитра, П. Е. Пристанский, Р. И. Флюнт, *ЖОХ*, **73**: 1299 (2003).
8. I. Z. Kiss, I. Mandi, and M. T. Beck, *J. Phys. Chem. (a)*, **104**, No. 20: 8081 (2000).
9. M. H. Abraham, C. E. Green, and W. E. Acree, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, No. 2: 281 (2000).
10. N. Sivarama, T. G. Scrivivasan, P. R. V. Rao, and R. N. Natarajan, *J. Chem. Inf. Comput.*
11. C. M. Hansen, A. L. Smith, *Carbon*, **42**: 1591 (2004).
12. D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flagan, and L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**: 7773 (1991).
13. J. W. Arbogast, C. S. Foote, and M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**: 2277 (1992).
14. A. Hirsch, *Angew. Chem.*, **105**: 1189 (1993).
15. R. Taylor and D. M. R. Walton, *Nature*, **363**: 685 (1993).
16. Y. Wang, *J. Chem. Phys.*, **96**: 764 (1992).
17. J. V. Caspar and Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **218**: 221 (1994).
18. A. I. Kotov, S. V. Konovalikhin, P. V. Pisarev, G. V. Shilov, O. A. Dyachenko, and E. B. Yagubskii, *Mendeleev Commun.*, 180 (1994).
19. Н. В. Каманина, *УФН*, **175**: No. 4: 445 (2005).
20. Н. П. Евлампиева, А. В. Якиманский, А. В. Добродумов, О. В. Назарова и др., *ЖОХ*, **75**: 795 (2005).
21. M. T. Beck, G. Mandi, and S. Keki, *Fullerene Sci. Technol.*, **2**: 1510 (1995).
22. M. T. Beck and G. Mandi, *Fullerenes Sci. Technol.*, **3**: 32 (1996).
23. W. A. Scrivens and J. M. Tour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1207 (1993).
24. Г. Беккер, *Введение в электронную теорию органических реакций* (Москва: Мир: 1965).
25. *Мезомерия. Химическая энциклопедия* (Москва: Большая Российская энциклопедия: 1992).
26. *Труды 11-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (25–31 августа 2009 г., Судак, Крым, Украина)*, с. 606.

27. *Труды 10-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (22–28 сентября, 2007, Судак, Крым, Украина)*, с. 672.
28. О. Я. Нейланд, *Органическая химия* (Москва: Высшая школа: 1990).
29. *Труды 11-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (25–31 августа 2009 г., Судак, Крым, Украина)*, с. 798, 1166.
30. *Химическая энциклопедия* (Москва: Большая Российская энциклопедия: 1992), т. 3, с. 19.
31. A. Torov, D. Leszczynska, and J. Leszczynski, *Chemical Physics Letters.*, **441**: 119 (2007).