

C₆₀- 甲苯溶液溶剂化作用*

夏少武 魏庆莉 张书圣

(青岛化工学院应用化学系, 青岛 266042)

关键词: C₆₀, 溶剂化作用, 扩散, 粘度

Ruoff 等^[1]研究了 C₆₀ 在不同有机溶剂中的溶解度及 UV-Vis 吸收光谱, 发现 C₆₀ 服从“相似相溶”原理; 且 C₆₀ 最大吸收波长明显与溶液种类有关, C₆₀ 气相特征波长 $\lambda_{\max}=328$ nm, 在环己烷中 $\lambda_{\max}=328$ nm, 在苯中 $\lambda_{\max}=335$ nm……. 若以 C₆₀ 气相吸收波长为基准, 则发现随溶剂的变化, UV-Vis 吸收光谱发生不同程度的红移^[2].

已知 C₆₀ 分子是范德华半径 $R=0.501$ nm 的球形碳笼分子^[3], 比一般小分子大得多, 接近胶体颗粒. C₆₀ 分子独特的几何形状和分子结构, 使它与溶剂分子间有较强的相互作用. Meidine 等^[4]用 X 射线衍射测定 C₆₀ 苯溶剂化单晶结构是 C₆₀·4C₆H₆, 苯环平行于 C₆₀ 分子表面.

本文通过 C₆₀- 甲苯稀溶液 UV-Vis 吸收光谱和粘度的测定, 研究了甲苯对 C₆₀ 的溶剂化作用, 导出相应的方程式, 求得了溶剂化层厚度, 进而求得了扩散系数.

1 实验部分

- 1) 试剂 C₆₀: 南开大学化学系制备, 甲苯: 济南化学试剂厂, 分析纯.
- 2) UV-Vis 吸收光谱测定 用 PHILIPS 公司生产的 PU8700 紫外-可见扫描分光光度计测定 C₆₀- 甲苯溶液的吸收光谱.
- 3) 粘度测定 用 Ubbelohde 粘度计测定不同浓度的 C₆₀- 甲苯溶液的粘度.

2 结果与讨论

2.1 C₆₀- 甲苯溶液 UV-Vis 吸收光谱

测定结果见图 1, 在 336.1 nm 处有一强吸收峰, 即 $\lambda_{\max(\text{C}_{60}\text{-甲苯})}=336.1$ nm, 比 C₆₀ 特征峰 $\lambda_{\max(\text{C}_{60})}=328$ nm 增长了 8.1 nm, 出现了红移. 发生红移的原因一方面可能是 C₆₀ 分子聚结成大颗粒, 另一方面可能是溶剂化作用. 但在本体系中, C₆₀ 浓度在 $10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 这样稀的情况下聚结速率很慢, 测定时间又很短 (不超过半分钟), 因此认为聚结的影响是很小的, 所以发生红移的主要原因是溶剂化作用^[2].

$\lambda_{\max(\text{C}_{60}\text{-甲苯})}$ 同 C₆₀ 在苯溶液中的 $\lambda_{\max(\text{C}_{60}\text{-苯})}=335$ nm^[2] 相比仅差 1.1 nm, 很接近. 这表明两种溶剂的溶剂化作用基本相同. 从结构上看, 甲苯与苯分子都含有以苯环共轭的离域 π 键.

1997-01-30 收到初稿. 1997-06-27 收到修改稿, 联系人: 夏少武. * 山东省自然科学基金资助项目

如果认为溶剂化作用主要是由于苯基的离域 π 轨道与 C_{60} 分子球面共轭的 π 轨道之间的作用, 能较合理地解释溶剂化作用基本相同这一实验结果. 又因甲基的推电子作用, 使两者有一定差异.

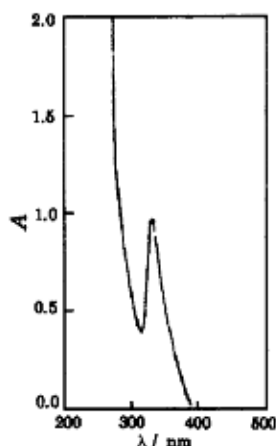


图 1 C_{60} -甲苯溶液的 UV-Vis 吸收光谱
Fig.1 UV-Vis absorption spectrum of solution of C_{60} -toluene
[C_{60}]= $3.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

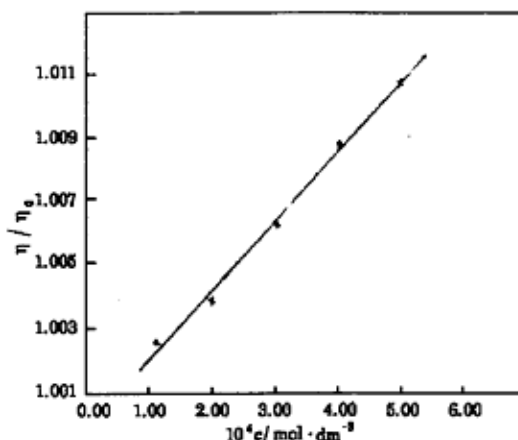


图 2 η/η_0 与 C_{60} 浓度 c 的关系
Fig.2 Relationship between η/η_0 and concentration of C_{60}

2.2 溶剂化层厚度

2.2.1 粘度与浓度的关系

在 30 ± 1 °C 下测定 C_{60} 不同浓度 c 的 C_{60} -甲苯溶液相对粘度 η/η_0 . 以 c 对 η/η_0 作图, 得到如图 2 所示的直线, 可看出 η/η_0 随 c 成比例增大.

2.2.2 溶剂化半径

对于刚性球质点的稀分散系, Einstein 公式为^[5]

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\phi \quad (1)$$

式中 ϕ 为体积分数, 定义为

$$\phi = V_0/V \quad (2)$$

式 (2) 中的 V_0 为分散相体积, V 为分散系体积.

在一定温度下, 一定浓度范围, 由 V_0 、 V 求得 ϕ 的结果见表 1.

根据表 1 数据, 以 η/η_0 对 ϕ 作图 (见图 3), 得一直线, 由直线求得斜率 $a=48.68$. 同式 (1) 比较, a 值远大于 2.5, 即实验偏离 Einstein 公式.

推导公式 (1) 有四个假设: (a) 质点是远大于介质分子的圆球; (b) 质点是刚性的; (c) 分散相浓度很稀; (d) 没有湍流. 分析本体系, C_{60} 分子是半径为 0.501 nm 的球形分子, 远大于苯分子; 表 1 数值表明是稀溶液; 用 Ubbelohde 粘度计测定粘度肯定不是湍流, 以上三点满足假设要求. 但 UV-Vis 光谱测定表明甲苯对 C_{60} 有溶剂化作用, 因此 C_{60} 分子不满足是刚性质点的条件. 所以认为甲苯对 C_{60} 的溶剂化作用是造成偏离 Einstein 公式 (1) 的主要原因.

质点溶剂化的粘度公式推导如下:

若溶剂化 C_{60} 分子的体积 ($V_{\text{溶剂化}}$) 等于未溶剂化的 C_{60} 的体积 V_2 加上结合溶剂的总体积 V_1 ^[5], 有

$$V_{\text{溶剂化}} = V_2 + V_1 \quad (3)$$

若用 R 表示 C_{60} 分子的半径, 并认为 C_{60} 分子是沿球面溶剂化的, 令溶剂化半径为 R_h , 有

$$R_h = R + \Delta R \quad (4)$$

式中 ΔR 为 C_{60} 分子的溶剂化层厚度.

如果溶液中有 n 个 C_{60} 分子, 则全部 C_{60} 分子的体积 V_2 为

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi R^3 n \quad (5)$$

结合溶剂的总体积 V_1 为

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi (R_h^3 - R^3) n \quad (6)$$

展开后, 将 (4) 代入得

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3 [3(\frac{\Delta R}{R}) + 3(\frac{\Delta R}{R})^2 + (\frac{\Delta R}{R})^3] n \quad (7)$$

将式 (5)、(7) 代入式 (3) 得

$$V_{\text{溶剂化}} = [1 + 3(\frac{\Delta R}{R}) + 3(\frac{\Delta R}{R})^2 + (\frac{\Delta R}{R})^3] V \quad (8)$$

除以分散系体积得

$$\phi_{\text{溶剂化}} = [1 + 3(\frac{\Delta R}{R}) + 3(\frac{\Delta R}{R})^2 + (\frac{\Delta R}{R})^3] \phi \quad (9)$$

此式表明, C_{60} 分子表面溶剂化使 ϕ 增大至 $[1 + 3(\frac{\Delta R}{R}) + 3(\frac{\Delta R}{R})^2 + (\frac{\Delta R}{R})^3]$ 倍.

表 1 C_{60} -甲苯溶液的体积分数

Table 1 Volume fraction of solution of C_{60} -toluene

No	$10^4 c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^4 V_0 / \text{mL}$	V / mL	$10^5 \phi$
1	0.97	8.48	20.00	4.24
2	2.01	17.58	20.00	8.79
3	2.98	26.06	20.00	13.03
4	4.03	35.36	20.00	17.68
5	5.00	43.60	20.00	21.80

Condition: a) $T = 30 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ b) $\rho_{0(C_{60})} = 1.65 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

对于质点溶剂化体系, Einstein 公式中 ϕ 要求使用实际的流体力学属性的体积分数, 联合式 (1) 与 (9) 有

$$\eta / \eta_0 = 1 + 2.5 [1 + 3(\frac{\Delta R}{R}) + 3(\frac{\Delta R}{R})^2 + (\frac{\Delta R}{R})^3] \phi \quad (10)$$

根据图 3, $a = 48.68$, 则有

$$a = 2.5 [1 + 3(\frac{\Delta R}{R}) + 3(\frac{\Delta R}{R})^2 + (\frac{\Delta R}{R})^3] = 48.68 \quad (11)$$

解三次方程, 求得

$$\frac{\Delta R}{R} = 1.69 \quad (12)$$

已知 C_{60} 分子的半径 $R=0.501$ nm, 则有 $\Delta R=0.85$ nm.

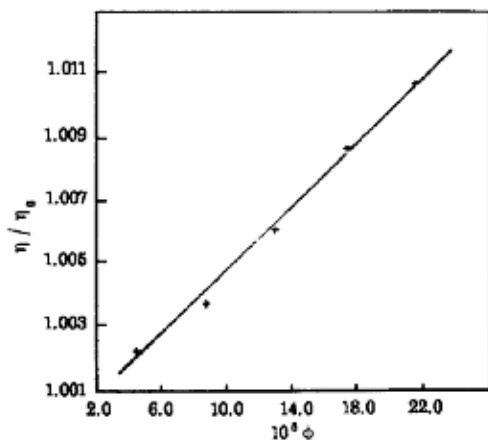


图 3 C_{60} -甲苯溶液 η/η_0 与 ϕ 的关系
Fig.3 Relationship between η/η_0 and ϕ of solution of C_{60} -toluene

C_{60} 分子在甲苯溶剂中的溶剂化层厚度较大, 它是分子半径的 1.69 倍. 这可能与 C_{60} 分子的独特结构有关, 因而使 C_{60} 分子与甲苯分子之间有较强的色散力作用, C_{60} 球面共轭体系与甲苯的共轭体系之间发生 π -堆积作用^[2], 造成较大的溶剂化作用.

当质点溶剂化时, 应该把溶剂化部分的溶剂体积看成是分散相的一部分. 因此 C_{60} 分子在甲苯溶液中的半径 $R_h=1.35$ nm. 因不同溶剂的溶剂化作用不同, 所以相应的 R_h 有所差别, 这就是 C_{60} 分子在不同溶剂中测得的 R_h 不同的原因.

从胶体的光学性质知, 只有质点直径为 1 ~ 100 nm 的分散相才有 Tyndall 效应. C_{60}

分子真实直径为 1.002 nm, 但在表 1 所示浓度范围, 实验给出有明显的 Tyndall 效应, 认为这是由于 C_{60} 分子被溶剂化, 使分子直径增为 2.70 nm 的结果.

表 2 不同温度下 C_{60} 在甲苯溶液的扩散系数

Table 2 Diffusion coefficient of C_{60} in solution of toluene at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	20	25	30	50	75
$10^3 \eta_0/\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0.590	0.560	0.526	0.424	0.333
$10^{10} D/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	2.69	2.88	3.12	4.12	5.66

$[C_{60}]=3.01\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

2.3 扩散系数

对于球形质点, Einstein-Stokes 公式为

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_h} \quad (13)$$

式中 k_B 为 Boltzmann 常数, η_0 为温度 T 时分散介质的粘度, R_h 为流体力学半径, 即溶剂化质点半径.

将 $R_h=1.35$ nm 代入 (13) 式, 再代入不同温度纯甲苯 η_0 值, 可求得相应温度的扩散系数, 见表 2.

由表 2 看出 C_{60} 在甲苯溶液中的扩散系数比某些低分子在甲苯 (见表 3) 的扩散系数小一个数量级^[7]. 同 C_{60} 在氯苯、吡啶中的扩散系数 $D_{C_{60}}(\text{氯苯})=3.7\times 10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $D_{C_{60}}(\text{吡啶})=3.1\times 10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 很接近^[6].

表 3 某些有机分子在甲苯溶剂中的扩散系数^[7] (293K)

Table 3 Diffusion coefficients of some organic molecules in toluene solvent (293K)

Solute	$10^9 D/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Propanone	2.93
Chlorbenzene	2.06
Phenylformic acid	1.74
Acetic acid	2.26

通常是测得扩散系数 D , 再由 Einstein-Stokes 方程计算 R_h ^[6]. 本文由粘度测得 R_h , 再计算 D , 求得结果同上法相比, 虽然溶剂不同, 但数量级一致, 而且本法很方便.

C_{60} -甲苯溶液中溶剂化层较大, UV-Vis 谱图发生红移, 较小的扩散系数等现象, 都表明 C_{60} 与甲苯有较明显的溶剂化作用. 这与 C_{60} 分子独特笼形结构有关, 它由 12 个五元环, 20 个六元环组成的笼状分子, 称为富勒烯 (Fullerene). 分子直径为 1.002 nm, 比一般分子大几倍, 具有较大的表面积和体积. 这些因素有可能使 C_{60} 分子与溶剂产生新的作用方式和机理, 即一种新型的分子间作用, 因此有较强的溶剂化作用.

致谢: 本工作得到南开大学赵学庄教授的指导, 在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- 1 Ruoff R S, Tse D S, Malhotra R, et al. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97:3379
- 2 Gallagher S H, Armstrong R S, Lay P A, et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99:5817
- 3 Hawkins J M, Lewis T A, Loren S D, et al. *J. Chem. Soc. Commun.*, 1991: 775
- 4 Meidine M F, Hitchcock P B, Kroto H W, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992:1534
- 5 Hiemenz P C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc., 1977. pp.62-75
- 6 Dubois D, Moninot G, Kutner W. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96:7137
- 7 Brubaker D W, Kammermeger M. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, 46:733

Studies on the Solvation of Fullerene (C_{60}) in Toluene Medium

Xia Shaowu Wei Qingli Zhang Shusheng

(Department of Applied Chemistry Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Abstract The solvation of the system of C_{60} -toluene is studied by determining UV-Vis absorption spectrum, it is found that the maximum absorption wavelength of C_{60} exhibits red-shift in toluene medium. Viscosity measurement gives the thickness of the solvation layer as 0.85 nm. At temperature 30 °C, the value of the diffusion coefficient is $3.12 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ which is an order of magnitude less than that of small molecules. The results above indicate that C_{60} is solvated in toluene medium.

Keywords: Fullerene, Solvation, Diffusivity, Viscosity