

Л.А. БУЛАВІН,<sup>1,2</sup> Т.В. НАГОРНА,<sup>1,3</sup> О.А. КИЗИМА,<sup>1,3</sup> Д. ХУДОБА,<sup>3,4</sup>  
 О.І. ІВАНЬКОВ,<sup>2</sup> А.В. НАГОРНИЙ,<sup>1,3</sup> М.В. АВДЄЄВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
 (Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)

<sup>2</sup> Інститут проблем безпеки атомних електростанцій НАН України  
 (Вул. Лисогірська 12, Київ 03680, Україна)

<sup>3</sup> Об'єднаний інститут ядерних досліджень  
 (Вул. Жоліо-Кюрі 6, Дубна 141980, Росія; e-mail: tanya@nf.jinr.ru)

<sup>4</sup> Університет ім. Адама Міцкевича, Познань, Польща  
 (Вул. Н. Венявського 1, 61-712 Познань, Польща)

## КЛАСТЕРОУТВОРЕННЯ ФУЛЕРЕНІВ У РІДИННІЙ СИСТЕМІ C<sub>70</sub>-N-МЕТИЛ-2-ПІРОЛІДОН-ТОЛУОЛ

УДК 538.97

*У роботі методом малокутового розсіяння нейтронів проаналізовано поведінку рідинної системи C<sub>70</sub>-N-метил-2-піролідон-толуол. Результати експериментів вказують на наявність селективної сольватації системи, причини якої обговорюються.*

*Ключові слова:* кластероутворення фулеренів C<sub>70</sub>, малокутове розсіяння нейтронів.

### 1. Вступ

З відкриттям нової алотропної форми вуглецю – фулеренів, активно вивчаються можливості їх використання у різних областях, включаючи електроніку, оптику, косметологію та фармацевтику [1–3].

Такий інтерес викликаний низкою цікавих властивостей фулеренів, серед яких необхідно відзначити їх розчинність у ароматичних розчинниках [4–7], що значно розширює області їх можливого використання. Інтерес до вивчення сумішей з фулеренами зумовлений, у першу чергу, технологічними умовами отримання та очищення фулеренів, а також процедурою синтезу водних систем з метою їх біологічного застосування [8, 9].

Незважаючи на те, що для отримання водних сумішей з фулеренами найчастіше використовують процедуру переносу C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> з органічного розчинника у воду, процеси, що протікають у рідинній

системі, яка містить як полярну, так і неполярну рідину до кінця не вивчені. Так, нещодавно було показано, що структура і властивості водної системи, яка отримана при використанні одного методу синтезу, залежать від вибору первинного органічного розчинника [10]. З іншого боку, спостережувана агрегація у неполярних розчинниках [11, 12], які відрізняються високою розчинністю фулерену [13], ставлять додаткові питання про причини кластероутворення фулеренів у різних рідинних системах. Раніше передбачалось, що агрегація фулеренів виникає при певній полярності розчинника. Так, були визначені [14, 15] і уточнені [16] конкретні значення діелектричної сталої розчинника, за яких виникає агрегація C<sub>60</sub> ( $\epsilon = 13$  згідно з [14],  $\epsilon = 19$ –23 відповідно до [16]) і C<sub>70</sub> ( $\epsilon = 27$ –31 за даними з [15]). Однак з огляду на останні роботи з агрегації фулерену у неполярних розчинниках, можна зробити висновок про те, що цей процес має більш складний характер.

У даній роботі методом малокутового розсіяння нейтронів проведено дослідження агрегації фулерену C<sub>70</sub> у суміші з полярним та неполярним

© Л.А. БУЛАВІН, Т.В. НАГОРНА, О.А. КИЗИМА,  
 Д. ХУДОБА, О.І. ІВАНЬКОВ, А.В. НАГОРНИЙ,  
 М.В. АВДЄЄВ, 2018

розчинниками. За розчинники були вибрані толуол ( $\epsilon = 2,37$ ) та N-метил-2-піролідон ( $\epsilon = 32$ ), які характеризуються абсолютною розчинністю. Раніше, були проведені дослідження агрегації фулерену у сумішах з полярним розчинником N-метил-2-піролідон (NMП) [6, 17–25], де з часом спостерігається перехід фулеренів від мономерного стану до агрегатів [26, 27]. Окрім високої розчинності фулеренів, NMП вважається абсолютно розчинним у воді, що є важливим під час приготування сумішей фулеренів з водою та NMП [28]. Формування стабільних агрегатів при перенесенні фулерену з NMП у воду досягається, швидше за все, завдяки утворенню донорно-акцепторних комплексів між молекулами фулеренів  $C_{60}$  та NMП [29]. Враховуючи це, дослідження процесів агрегації  $C_{70}$  були проведені як при додаванні NMП до суміші  $C_{70}$ /толуол, так і навпаки, шляхом розведення системи  $C_{70}$ /NMП толуолом.

## 2. Матеріали та методи

Приготування зразків виконувалось із залученням таких матеріалів: фулерен  $C_{70}$  (“Fullerene technologies”, чистота > 99,5%), толуол (“Merck”, чистота > 99,5%) та N-метил-2-піролідон (“Merck”, чистота > 99,5%). Початкові суміші  $C_{70}$ /толуол (концентрація 0,73 мг/мл) та  $C_{70}$ /NMП (концентрація 0,61 мг/мл) були виготовлені шляхом їх розмішування магнітною мішалкою впродовж 15 хвилин за кімнатної температури. Через тиждень після приготування відповідної суміші було додано другу рідину, внаслідок чого були отримані трикомпонентні рідинні системи  $C_{70}$ /толуол/NMП та  $C_{70}$ /NMП/толуол. Для дослідження були виготовлені зразки з об’ємними долями третьої компоненти (NMП чи толуолу відповідно): 0, 20, 30, 40, 50, 60 та 80 об. %.

Експерименти з малокутового розсіяння нейтронів відбувались на рідинних системах  $C_{70}$ /толуол та  $C_{70}$ /NMП, через тиждень після їх виготовлення. Додавання другого розчинника (NMП або толуолу, відповідно) до початкової рідинної суміші з фулеренами виконувалось безпосередньо перед нейтронним експериментом.

Вимірювання методом малокутового розсіяння нейтронів (МКРН) проводились на установці малокутового розсіяння нейтронів ЮМО реактора ІБР-2 Об’єднаного інституту ядерних досліджень

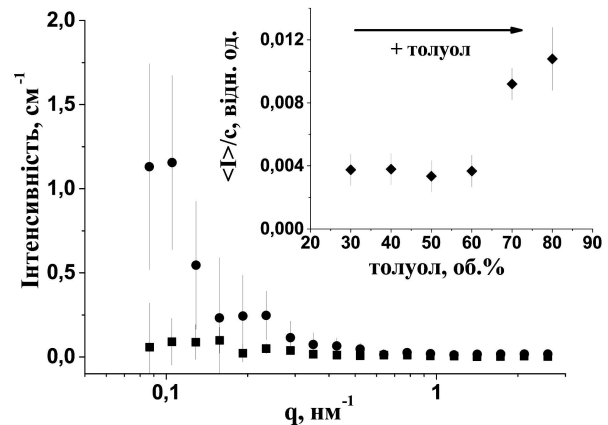
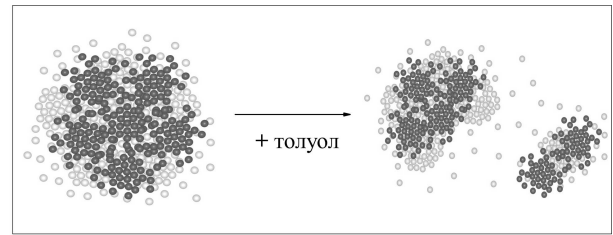


Рис. 1. Експериментальні криві малокутового розсіяння нейтронів в суміші:  $C_{70}$ /NMП (квадрати), та при додаванні до неї 80% толуолу (кружечки). Спектри нормовані на концентрацію фулерену. На вкладенні зображена залежність інтегральної інтенсивності розсіяння, яка отримана у діапазоні  $q = 0,1-0,5 \text{ nm}^{-1}$ , від вмісту другого розчинника – толуолу

(м. Дубна). Залежності диференціального перерізу розсіяння одиниці об’єму зразка (далі інтенсивність розсіяння  $I(q)$ ) були одержані шляхом вимірювань за методом часу-прольоту нейтронів у діапазоні значень векторів переданих імпульсів  $q = 0,05-5 \text{ nm}^{-1}$ . Зразки (об’ємом 500 мкл) були залиті у кварцеві кювети (Hellma Analytics) з товщиною 1 мм, які знаходились при температурі  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . За фонові зразки були використані розчинники та їх суміші без фулерену, так звані, буферні зразки. Для калібрування інтенсивності розсіяння нейтронів був використаний стандартний ванадієвий зразок [30, 31]. Обробка отриманих даних здійснювалась програмою SAS у режимі згладжування [32].

## 3. Результати та їх обговорення

Спектри малокутового розсіяння нейтронів для системи  $C_{70}$ /NMП та  $C_{70}$ /NMП/толуол з об’ємною часткою толуолу 80 % наведені на рис. 1.

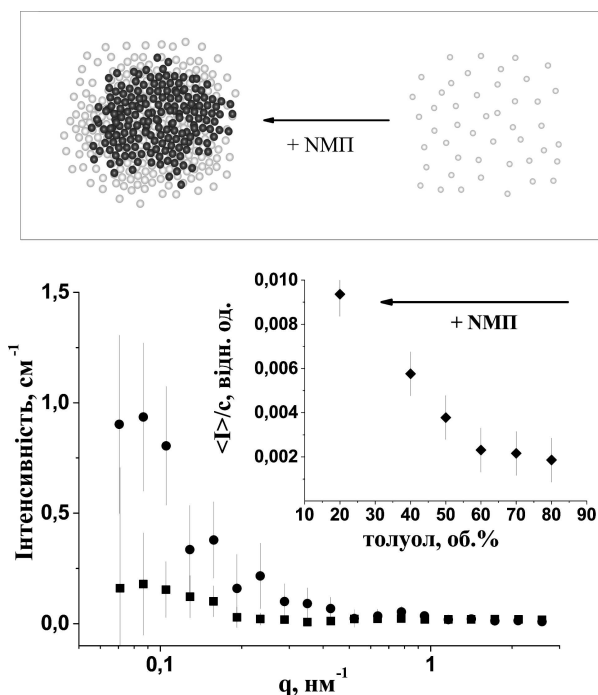


Рис. 2. Експериментальні криві малокутового розсіяння нейтронів для суміші:  $C_{70}$ /толуол (квадрати) та при додаванні до неї НМП 80 об. % (кружечки), нормовані на концентрацію фулерену. На вкладенні зображена залежність інтегральної інтенсивності розсіяння, яка отримана у діапазоні  $q = 0,1-0,5 \text{ nm}^{-1}$ , від вмісту другого розчинника – N-метил-2-піролідону

Як бачимо з рис. 1, наведені вище спектри мають відмінність на початку: потрійна суміш відзначається чітким сигналом у області Гін'є (кружечки), у той час, як крива МКРН для суміші  $C_{70}$ /НМП (квадрати) у всьому діапазоні змінної  $q$  залишається на рівні фону. Наведені на рис. 1 експериментальні криві малокутового розсіяння нейтронів можна пояснити таким чином. У суміші  $C_{70}$ /НМП утворюються агрегати фулеренів  $C_{70}$ , розміри яких вище за 100 нм [33], що виходить за межі детектування установки ЮМО. Проте, з додаванням третьої компоненти, а саме – толуолу, відбувається реорганізація агрегатів фулерену, які були присутні у суміші  $C_{70}$ /НМП, шляхом часткового руйнування великих кластерів (див. ілюстрацію на рис. 1). Саме поява нейтронного сигналу на початку спектра і відображає цей факт. Таким чином, спостережене малокутове розсіяння нейтронів можна інтерпретувати, як появу значної кіль-

кості агрегатів фулеренів, розміри яких менші за  $D = 2\pi/q_{\min} \approx 70 \text{ nm}$  у розчині  $C_{70}$ /НМП. Причиною реорганізації кластерів стало збільшення частки неполярної компоненти, а саме, толуолу, що має кращу розчинність (1,4 мг/мл [34]) порівняно з полярним НМП. В умовах невисокої статистики нейтронного експерименту, був проведений аналіз інтегральної інтенсивності, що може бути мірою кількості агрегатів в одиниці об'єму системи, розміри яких відповідають діапазону чутливості установки. За серією спектрів малокутового розсіяння нейтронів на системі  $C_{70}$ /НМП/толуол було побудовано залежності інтегральної інтенсивності МКРН від об'ємної частки толуолу. Ця залежність наведена на вкладенні до рис. 1 і, як бачимо, вона має різкий перехід, коли концентрація толуолу у системі перевищує значення 60 % за об'ємом.

Спектри малокутового розсіяння нейтронів для системи  $C_{70}$ /толуол при додаванні полярного розчинника НМП наведені на рис. 2.

Розсіяння від зразка суміші  $C_{70}$ /толуол залишається у межах фону, в той час як з додаванням полярної компоненти НМП з'являється виразний нейтронний сигнал – спостерігається зростання інтенсивності на початковій ділянці спектра МКРН. Це зумовлено складністю детектування мономерів  $C_{70}$  у толуолі, у той час, як додавання НМП викликає агрегацію фулеренів, що призводить до зростання нейтронного розсіяння. Як впливає з аналізу залежності, наведеної на вкладенні до рис. 2, зі збільшенням об'ємної долі НМП від 40 % до 80 % і, відповідно, зменшенням об'ємної долі толуолу від 60 % до 20 % (напрямок відображено стрілкою на рис. 2) значення інтегральної інтенсивності розсіяння нейтронів монотонно зростає. Така поведінка вказує на утворення кластерів фулеренів зі зменшенням вмісту толуолу та зростанням полярності розчину, що і проілюстровано на рис. 2.

Таким чином, реорганізація кластерів  $C_{70}$  у суміші  $C_{70}$ /НМП/толуол спостерігається у випадку, коли доля толуолу становить понад 60 об. %. Раніше було виявлено критичне руйнування кластерів фулерену  $C_{60}$  у суміші  $C_{60}$ /НМП/толуол [35] та  $C_{60}$ /НМП/вода [36, 37]. Проте для фулеренів  $C_{60}$  руйнування агрегатів спостерігалось у випадку, коли доля третього компоненту у суміші (води або толуолу) становила понад 40 об.% [35]. Слід зазначити, що додавання полярного розчинника НМП у суміш  $C_{70}$ /толуол не виявило плавного

зростання агрегатів фулерену і, відповідно, це не відобразилось у спектрах малокутового розсіяння нейтронів. Так, критичність ефекту агрегації фулерену, коли доля полярної компоненти досягає 40 і більше об. % ( $\varepsilon = 6,71$ ) вказує на наявність специфічної сольватації в рідинній системі.

#### 4. Висновок

Таким чином, ми спостерігаємо ефект селективної (вибіркової) сольватації молекул одного з розчинників навколо молекули  $C_{70}$ . При цьому еквісольватоційною точкою є розчин з 60 об. % концентрацією толуолу. Склад сольватної оболонки в такому випадку має рівне співвідношення між розчинниками, але відрізняється від складу розчинників в об'ємі рідинної системи. Фактично, ми спостерігаємо вибіркоче накопичення молекул НМП в найближчій сольватній оболонці  $C_{70}$ . Враховуючи більшу полярність НМП порівняно з толуолом, можна зробити висновок про те, що ця сольватація викликана, насамперед, формуванням комплексів  $C_{70}$ -НМП [29], у яких фулерен відіграє роль акцептора електронів електровід'ємних атомів, що входять до складу НМП. Раніше про формування таких комплексів було припущено при дослідженні спектрів абсорбції сумішей  $C_{60}$ /НМП та їх розчинів [38, 39].

1. L. Wang. Solvated fullerenes, a new class of carbon materials suitable for high-pressure studies: A review. *J. Phys. Chem. Solids*. **84**, 85 (2015).
2. M. Xing, R. Wang, J. Yu. Application of fullerene  $C_{60}$  nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors. *Int. J. Refrigeration* **40**, 398 (2014).
3. S. Afreen, K. Muthoosamy, S. Manickam *et al.* Functionalized fullerene ( $C_{60}$ ) as a potential nanomediator in the fabrication of highly sensitive biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* **63**, 354 (2015).
4. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Структура фуллераена и углерода. *УФН* **165**, 9 (1995).
5. Y. Marcus. Solubilities of buckminsterfullerene and sulfur hexafluoride in various solvents. *J. Phys. Chem.* **101**, 942 (1997).
6. Y. Marcus, A.L. Smith, M.V. Korobov *et al.* Solubility of  $C_{60}$  Fullerene. *J. Phys. Chem. B* **105** (13), 2499 (2001).
7. А.Н. Кинчин, А.М. Колкер, Н.И. Исламова. Корреляция термодинамических параметров растворения фуллераена  $C_{60}$  со свойствами неводных растворителей. *Журн. физ. химии* **76**, 10 (2002).
8. J. Labille, J. Brant, F. Villieras *et al.* Affinity of  $C_{60}$  fullerenes with water. *Fullerenes Nanotubes Carb. Nanostr.* **14**, 307 (2006).
9. И.Э. Сердюк, И.В. Белочкина, А.П. Крышталь *и др.* Одержання та біологічна активність водних колоїдних розчинів сумішей фулеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$ . *Биотехнология* **4**, 64 (2011).
10. S. Yang, X. Mulet, T. Gengenbach *et al.* Limitations with solvent exchange methods for synthesis of colloidal fullerenes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **514**, 21 (2017).
11. R.-H. Guo, C.-C. Hua, P.-C. Lin *et al.* Mesoscale aggregation properties of  $C_{60}$  in toluene and chlorobenzene. *Soft Matter* **12**, 29 (2016).
12. U. Makhmanov, O. Ismailova, A. Kokhkhharov *et al.* Features of self-aggregation of  $C_{60}$  molecules in toluene prepared by different methods. *Phys. Lett. A* **380**, 2081 (2016).
13. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены в растворах. *УФН* **168**, 11 (1995).
14. S. Nath, H. Pal, A. Sapre. Effect of solvent polarity on the aggregation of  $C_{60}$ . *Chem. Phys. Lett.* **327**, 143 (2000).
15. S. Nath, H. Pal, A. Sapre. Effect of solvent polarity on the aggregation of fullerenes: a comparison between  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . *Chem. Phys. Lett.* **360**, 422 (2002).
16. N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.N. Kamneva, Y.T.M. Al-Shuuchi *et al.* The peculiar behavior of fullerene  $C_{60}$  in mixtures of "good" and polar solvents: Colloidal particles in the toluene-methanol mixtures and some other systems. *Colloid. Surface. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **509**, 631 (2016).
17. M. Alfé, B. Apicella, R. Barbella *et al.* Aggregation and interactions of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes in neat N-methylpyrrolidinone and in N-methylpyrrolidinone/toluene mixtures. *Chem. Phys. Lett.* **405**, 1-3 (2005).
18. M. Alfé, R. Barbella, A. Bruno *et al.* Solution behaviour of  $C_{60}$  fullerene in N-methylpyrrolidinone/toluene mixtures. *Carbon* **43** (3), 665 (2005).
19. В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин, О.А. Кизима *и др.* К вопросу об образовании кластеров фуллераена  $C_{60}$  в азотсодержащих растворителях. *ФТТ* **52** (5), 992 (2010).
20. О.А. Кузума, М.В. Коробов, М.В. Авдеев *et al.* Solvatochromism and fullerene cluster formation in  $C_{60}$ /N-methyl-2-pyrrolidone. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **18**(4-6), 458 (2010).
21. Т.В. Нагорна, О.А. Кузума, Д. Чудоба, А.В. Нагорный. Temporal solvatochromic effect in ternary  $C_{70}$ /toluene/N-methyl-pyrrolidine-2-one solution. *J. Mol. Liq.* **235**, 111 (2017).
22. М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин. Модели кластерообразования фуллеренов в растворах. *ЖФХ* **84**, 1405 (2010).
23. N.O. Mchedlov-Petrosyan. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in "good" solvents: Another view. *J. Mol. Liq.* **161**, 1 (2011).
24. C.M. Sayes, J.D. Fortner, W. Guo *et al.* The Differential Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerenes. *Nano Lett.* **4** (10), 1881 (2004).

25. О.А. Кизима, О.В. Томчук, М.В. Авдеев *та ін.* Структурные исследования жидкостных углеродных наносистем. *УФЖ* **60** (9) 835 (2015).
26. T.V. Tropin, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma *et al.* Nucleation theory models for describing kinetics of cluster growth in C<sub>60</sub>/NMP solutions. *Phys. Status Solidi B* **247** (11–12), 3022 (2010).
27. T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev *et al.* Kinetics of cluster growth in polar solutions of fullerene: Experimental and theoretical study of C<sub>60</sub>/NMP solution. *J. Mol. Liq.* **175**, 4 (2012).
28. S. Andreev, D. Purgina, E. Bashkatova *et al.* Study of fullerene aqueous dispersion prepared by novel dialysis method: Simple way to fullerene aqueous solution. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **23**, 7 (2015).
29. N.P. Yevlampieva, Yu.F. Biryulin, E.Yu. Melenevskaja *et al.* Aggregation of fullerene C<sub>60</sub> in N-methylpyrrolidone. *Colloids Surf. A* **209**, 167 (2002).
30. A.I. Kuklin, D.V. Soloviov, A.V. Rogachev *et al.* New opportunities provided by modernized small-angle neutron scattering two-detector system instrument (YuMO). *J. Phys. Conference Ser.* **291**, 1 (2011).
31. Yu.I. Prylutsky, V. I. Petrenko, O.I. Ivankov *et al.* On the origin of C<sub>60</sub> Fullerene solubility in aqueous solution. *Langmuir* **30** (14), 3967 (2014).
32. A.G. Soloviev, T.M. Solovieva, A.V. Stadnik *et al.* The upgrade of package for preliminary treatment of small-angle scattering spectra. *JINR Commun.* **10**, 2003 (2003).
33. A.A. Kaznacheevskaya, O.A. Kizima, L.A. Bulavin *et al.* Reorganization of the cluster state in a C<sub>60</sub>/N-methylpyrrolidone/water solution: Comparative characteristics of dynamic light scattering and small-angle neutron scattering data. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Techn.* **7**, 6 (2013).
34. N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan *et al.* Solubility of C<sub>70</sub> in organic solvents. *Fullerene Sci. Technol.* **2** (3), 233 (1994).
35. T.V. Tropin, T.O. Kyrey, O.A. Kyzyma *et al.* Experimental investigation of C<sub>60</sub>/NMP/toluene solutions by UV-Vis spectroscopy and small-angle neutron scattering. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Techn.* **7**, 1 (2013).
36. O.A. Kyzyma, M.V. Korobov, M.V. Avdeev *et al.* Aggregate development in C<sub>60</sub>/N-methyl-2-pyrrolidone solution and its mixture with water as revealed by extraction and mass spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **493**, 103 (2010).
37. O.A. Kyzyma, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov *et al.* Aggregation in C<sub>60</sub>/NMP, C<sub>60</sub>/NMP/water and C<sub>60</sub>/NMP/toluene mixtures. *Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **16** (5–6), 610 (2008).
38. T.O. Kyrey, O.A. Kyzyma, M.V. Avdeev *et al.* Absorption characteristics of fullerene C<sub>60</sub> in N-methyl-2-pyrrolidone/toluene mixture. *Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **20** (4–7), 341 (2012).
39. O.A. Kyzyma, T.O. Kyrey, M.V. Avdeev *et al.* Non-reversible solvatochromism in N-methyl-2-pyrrolidone/toluene mixed solutions of fullerene C<sub>60</sub>. *Chem. Phys. Lett.* **556**, 178 (2013).

Одержано 23.06.17

L.A. Bulavin, T.V. Nagorna,  
O.A. Kyzyma, D. Chudoba, O.I. Ivankov,  
A.V. Nagorny, M.V. Avdeev

#### FULLERENE CLUSTERING IN C<sub>70</sub>/N-METHYL-2-PYRROLIDONE/TOLUENE LIQUID SYSTEM

#### S u m m a r y

The structural behavior of the liquid system based on a C<sub>70</sub> in an N-methyl-2-pyrrolidone–toluene mixture has been analyzed, by using the small-angle neutron scattering method. The experimental results testify to the selective solvation in the system. The corresponding mechanisms have been discussed.